

Titre: Traitement d'une eau souterraine contaminée au nickel et au cobalt
par barrières perméables réactives au moyen de briques
réfractaires de magnésie-graphite revalorisées.
Title:

Auteur: Carl De Repentigny
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: De Repentigny, C. (2019). Traitement d'une eau souterraine contaminée au nickel
et au cobalt par barrières perméables réactives au moyen de briques réfractaires
de magnésie-graphite revalorisées. [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/3780/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3780/>
PolyPublie URL:

Directeurs de
recherche: Benoît Courcelles, & Gérald Zagury
Advisors:

Programme: Génies civil, géologique et des mines
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

TRAITEMENT D'UNE EAU SOUTERRAINE CONTAMINÉE AU NICKEL ET AU COBALT
PAR BARRIÈRES PERMÉABLES RÉACTIVES AU MOYEN DE BRIQUES
RÉFRACIAIRES DE MAGNÉSIE-GRAPHITE REVALORISÉES

CARL DE REPENTIGNY

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR

(GÉNIE CIVIL)

JANVIER 2019

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

TRAITEMENT D'UNE EAU SOUTERRAINE CONTAMINÉE AU NICKEL ET AU COBALT
PAR BARRIÈRES PERMÉABLES RÉACTIVES AU MOYEN DE BRIQUES
RÉFRACIAIRES DE MAGNÉSIE-GRAPHITE REVALORISÉES

Présentée par : de REPENTIGNY Carl

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. COMEAU Yves, Ph.D., président

M. COURCELLES Benoît, D.Sc., membre et directeur de recherche

M. ZAGURY Gérald J., Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. PASQUIER Philippe, Ph.D., membre

M. BLAIS Jean-François, Ph.D., membre externe

DÉDICACE

Par Karina et Luce

Pour Andrés Romain

“An unproblematic state is a state without creative thought. Its other name is death”

- *David Deutsch*

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche pour qui j'ai été le premier étudiant au doctorat sous sa tutelle directe. Nos profils semblables et sa grande écoute ont permis d'établir une collaboration basée sur la compréhension mutuelle qui m'a permis de progresser durant les six dernières années. Sa réceptivité, sa disponibilité et ses connaissances techniques ont été autant d'éléments nécessaires pour mener à bien ce projet.

Je voudrais ensuite remercier Gérald J. Zagury, mon co-directeur de recherche avec qui j'ai été réuni après avoir eu la chance d'être aussi dirigé par lui durant ma maîtrise. Son expérience et ses connaissances poussées en géochimie ont été essentielles au bon cheminement de ce travail.

Je remercie aussi l'équipe de BluMetric Environnement qui m'a soutenu durant une bonne portion de mes travaux et qui m'a fourni les données de site m'ayant permis d'appliquer ma technologie à un cas réel. Je pense à María Méndez de López, Léonard Agassounon et André D'Astous.

Je souhaite remercier le personnel technique de l'École Polytechnique sans qui mes travaux (ou ceux de n'importe quel étudiant) n'auraient pu être réalisés. Merci aux techniciens du laboratoire de géochimie, Manon Leduc et Jérôme Leroy, pour leurs conseils, leur aide et la réalisation d'analyses. Merci aussi à Samuel Chenail, Éric Turgeon, David Landry et Étienne Bélanger pour leur aide au laboratoire de géotechnique. Nos échanges et leur contribution à la réalisation de mes essais expérimentaux ont été aussi enrichissants que cruciaux à mon progrès.

Merci finalement aux autres étudiants avec qui j'ai partagé une expérience unique. Merci de m'avoir permis d'échanger non seulement sur nos projets respectifs, mais aussi sur la vie d'étudiant en général : Fatima-Zahra Haouzi, Benoît St-Onge, Jean-Baptiste Waldschmidt, Mireille Sandrine Ewane.

RÉSUMÉ

La contamination des eaux souterraines aux métaux lourds est problématique puisque ceux-ci peuvent être toxiques, même à de faibles concentrations. Cette thèse étudie un cas d'eau souterraine contaminée au nickel et au cobalt en Ontario. La contamination est due à la présence à proximité d'un parc de résidus d'une mine de nickel. Les propriétés de l'eau peuvent la qualifier de drainage neutre contaminé avec un pH près de la neutralité (6) et des concentrations de fer (220 mg/l) et de sulfates (2500 mg/l) relativement élevées. Les concentrations de cobalt (0,3 mg/l) et de nickel (4,8 mg/l) sont supérieures aux normes applicables de 0,052 et 0,39 mg/l, respectivement.

La méthode de traitement retenue pour traiter cette eau est celle des barrières perméables réactives, une méthode passive qui tire profit du gradient souterrain naturel pour filtrer l'eau contaminée à travers un mur réactif perméable. Un réactif éprouvé pour traiter les métaux divalents comme le cobalt et le nickel est la magnésie ou MgO. Au contact de l'eau, la magnésie s'hydrate et se dissout dans l'eau pour la tamponner à des pH de 8,5 à 10, ce qui correspond au minimum de solubilité des hydroxydes de métaux divalents amphotères. Ces travaux étudient une source alternative de magnésie, qui est relativement onéreuse, soit les briques réfractaires usées de graphite-magnésie. Ces briques ont été nettoyées et broyées afin d'en faire un matériau granulaire (<10 mm) adéquat pour les barrières perméables réactives.

Afin de tester l'efficacité de ce réactif, des essais de traitement en laboratoire ont été menés sur une eau synthétique possédant les propriétés de l'eau souterraine sur le site étudié. Des tests en batch ont été réalisés afin d'apprécier les cinétiques de réaction. Par la suite, un essai en colonne à échelle réduite (diamètre 25 mm, masse de réactif 150 g, porosité 0,4) a montré que le réactif avait le potentiel de réduire les concentrations de contaminants sous les normes (Co <0,02 mg/l; Ni <0,08 mg/l). Sa durée de vie a toutefois été limitée à environ 210 volumes de pores filtrés, après quoi le pH a chuté ce qui s'est accompagné de percées de métaux dans l'eau à la sortie. Ce phénomène est expliqué par le colmatage et la passivation des grains de réactif par les précipités créés, surtout de fer.

Afin d'augmenter la performance hydraulique, la direction d'écoulement dans le filtre a été revue et une configuration à écoulement radial centripète a été testée. Les configurations d'écoulement axiale traditionnelle et radiale centripète ont ainsi été comparées dans des colonnes à l'échelle pilote (diamètre 20 cm, masse de réactif 4,2 kg, porosité 0,5). Les performances du filtre axial se

sont avérées adéquates et, similairement à l'essai à petite échelle, sa longévité a été limitée par le colmatage et la passivation du réactif. En raison de sa configuration (plus grande surface d'entrée, écoulement perpendiculaire à la gravité), le filtre centripète permet théoriquement de réduire les pertes de charge et, ainsi, retarder l'atteinte d'un colmatage critique. Toutefois, seuls des résultats préliminaires ont pu être obtenus des essais à écoulement centripète en raison de courts-circuits hydrauliques.

Ces données ont toutefois servi à valider le modèle géochimique de prédiction des performances chimique et hydraulique des filtres qui a été réalisé par la suite. En effet, un modèle advectif a été créé à l'aide de PHREEQC et tenait compte des cinétiques de réaction, des phases solides pouvant précipiter et de la diminution des volumes de pore par les précipités. La simulation a recréé avec succès les résultats de l'essai axial à échelle pilote. Les quantités calculées de réactif dans chaque cellule du modèle ont été utilisées afin de prédire la conductivité hydraulique des filtres à l'aide de l'équation de Kozeny-Carman et de la théorie des sphères flottantes. La courbe simulée a reproduit adéquatement l'évolution de la perméabilité du filtre axial qui baisse drastiquement au début de l'essai pour ensuite se stabiliser. En appliquant les prédictions de conductivité hydraulique au filtre centripète, on observe qu'il a le potentiel de retarder grandement l'atteinte d'un état de colmatage critique pour un filtre de barrière perméable réactive.

Mots clés : eau souterraine, drainage neutre contaminé, barrières perméables réactives, métaux lourds, magnésie, filtration radiale

ABSTRACT

Groundwater contamination with heavy metals is a concern due to their potential toxicity, even at low concentrations. This thesis focuses on the case of a nickel- and cobalt-contaminated groundwater in Ontario. The contamination originates from the presence of a tailings storage area of a nickel mine. The water can be qualified as a contaminated neutral drainage because of its near-neutral pH (6) and relatively high concentrations in iron (200 mg/l) and sulfates (2500 mg/l). The concentrations in cobalt (0.3 mg/L) and nickel (4.8 mg/l) both exceed their respective applicable quality standards of 0.052 and 0.39 mg/l.

Permeable reactive barriers were retained as the treatment technology for this groundwater. They are a passive remediation technique which rely on the natural underground flow to filter the water through a permeable reactive wall. One well-test reactive media to treat divalent metals such as cobalt and nickel is magnesia or MgO. In contact with water, magnesia hydrates and dissolves in water to buffer the pH to values between 8.5 and 10, which corresponds to the minimal solubility of amphoteric divalent metal hydroxides. This work studies an alternative source of the otherwise onerous magnesia: spent graphite-magnesia refractory bricks. These bricks were cleaned and crushed to convert them to a granular reactive media (<10 mm) suitable for permeable reactive barriers.

To evaluate the efficiency of this reactive, laboratory treatment tests were carried out using a synthetic contaminated water with the same properties as the on-site groundwater. Batch tests were performed to assess reaction kinetics. Afterward, the results of a small-scale column test (25 mm diameter, 150 g reactive media, 0.4 porosity) showed that the media had the potential to reduce the contaminants' concentrations to below the applicable standards (Co <0.02 mg/l; Ni <0.08 mg/l). The column's lifetime was however limited to approximately 210 pore volumes after which the pH values dropped and metal concentrations breakthroughs were observed in the outlet water. This phenomenon is explained by the clogging and passivation of the reactive grains by the generated precipitates, especially iron precipitates.

To enhance the hydraulic performance of the filter, the flow pattern was changed to a radial centripetal configuration. Both configurations (axial and centripetal) were then compared in pilot-scale columns (20 cm diameter, 4.2 kg reactive media, 0.5 porosity). The axial filter performances proved adequate and, similarly to the small-scale test, its lifetime was limited by the clogging and

passivation of the reactive. Because of its configuration (greater entrance section, flow perpendicular to gravity), the centripetal filter theoretically allows to lower the head losses and, thus, delay the attainment of a critical clogging state. However, only preliminary data could be retrieved from the experiment as a result of the formation of hydraulic shortcuts within the column.

These data were nonetheless useful to validate the subsequent geochemical model predicting the chemical and hydraulic performances of the filter. This advective model was created using the PHREEQC software and incorporated reaction kinetics, the precipitation of solid phases and the reduction of pores by precipitates. The simulation was able to successfully model the axial column test's results. The quantity of precipitates generated in each cell of the model was used to predict the hydraulic conductivity of the filters using the Kozeny-Carman equation the 'floating spheres' theory. The generated curve replicated rather quite faithfully the evolution of permeability of the axial filter, with an initial drastic drop and a subsequent stabilization. By applying the hydraulic conductivity predictions to the centripetal filter, it was observed that this configuration has the potential to greatly delay the attainment of a critical clogged state in a permeable reactive filter.

Keywords: groundwater, contaminated neutral drainage, permeable reactive barriers, heavy metals, magnesia, radial filtration

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVI
LISTE DES ANNEXES	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Caractérisation de l'eau souterraine du site.....	1
1.2 Enlèvement des métaux lourds dans l'eau souterraine.....	3
1.3 Source de magnésie	5
1.4 Problème du colmatage et écoulement radial.....	6
1.5 Hypothèses et objectifs.....	7
1.6 Contenu de la thèse	9
1.7 Originalité et contributions.....	10
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	11
2.1 Barrières perméables réactives.....	11
2.2 Utilisation du MgO comme précipitant des métaux lourds.....	15
2.3 Principales réactions chimiques	17
2.4 Briques réfractaires de graphite-magnésie	20

CHAPITRE 3	ARTICLE 1 : SPENT MgO-CARBON REFRACTORY BRICKS AS A MATERIAL FOR PERMEABLE REACTIVE BARRIERS TO TREAT A NICKEL- AND COBALT-CONTAMINATED GROUNDWATER.....	22
3.1	Introduction	23
3.2	Materials and methods	26
3.2.1	Reactive material.....	26
3.2.2	Buffering capacity test	27
3.2.3	Batch test	27
3.2.4	Column test	29
3.3	Results and discussion.....	30
3.3.1	Buffering capacity	30
3.3.2	Batch test	31
3.3.3	Column test	34
3.4	Conclusion.....	40
3.5	References	40
CHAPITRE 4	ARTICLE 2 : CENTRIPETAL FILTRATION OF GROUNDWATER TO IMPROVE THE LIFETIME OF A MgO RECYCLED REFRACTORY FILTER: OBSERVATIONS AND TECHNICAL CHALLENGES	44
4.1	Introduction	45
4.2	Materials and methods	46
4.2.1	Reactive media	47
4.2.2	Column tests	48
4.2.3	Contaminated water.....	49
4.2.4	Tracer test	51
4.3	Results and discussion.....	51

4.3.1	Chemical performance	51
4.3.2	Hydraulic conductivity	54
4.3.3	Tracer test	56
4.4	Conclusion	57
4.5	References	58
CHAPITRE 5 ARTICLE 3 : MODELING OF THE CLOGGING IN A MgO COLUMN USED TO TREAT A Ni- AND Co-CONTAMINATED WATER AND PERFORMANCE PREDICTION FOR A CENTRIPETAL RADIAL COLUMN		60
5.1	Introduction	61
5.2	Methods	62
5.2.1	Experimental data	62
5.2.2	Geochemical simulations	65
5.2.3	Hydraulic conductivity predictions	67
5.3	Results and discussion	69
5.3.1	Geochemical modeling	69
5.3.2	Hydraulic performances predictions	73
5.4	Conclusion	74
5.5	Literature cited	75
CHAPITRE 6 DISCUSSION		78
6.1	Caractérisation du réactif et essai en petite colonne	78
6.2	Essais en colonnes radiale et axiale	81
6.3	Modélisation du traitement et du colmatage	86
CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS		90
BIBLIOGRAPHIE		92
ANNEXES		99

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Concentrations moyennes des métaux et métalloïdes dans l'eau souterraine contaminée en comparaison avec les normes.....	2
Table 3.1: Comparison of the synthetic water composition with the site's average groundwater quality. All concentrations in $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ except for cobalt ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) and total alkalinity ($\text{mg eq. CaCO}_3\cdot\text{l}^{-1}$)	28
Table 4.1: Characteristics of the MgO reactive media (de Repentigny et al. 2018)	48
Table 4.2: Comparison of the synthetic water composition with the site's average groundwater quality. All concentrations in mg/l except for cobalt ($\mu\text{g/l}$) and total alkalinity ($\text{mg eq. CaCO}_3/\text{l}$)	50
Table 5.1: Characteristics of the MgO reactive media (de Repentigny et al., submitted 2018)	63
Table 5.2: Water quality comparison between the site and the laboratory-prepared solution, concentrations in mg/l except for total alkalinity in $\text{mg eq. CaCO}_3/\text{l}$	64

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Catégories de traitement des métaux lourds dans l'eau souterraine (adapté de Hashim et al. (2011))	3
Figure 1.2 : Briques réfractaires de MgO-C avant (à gauche) et après (à droite) avoir été converties en réactif de BPR.....	6
Figure 1.3 : Comparaison des filtres cylindriques axial (a) et centripète (b) (de Repentigny et al. submitted 2018).....	7
Figure 2.1 : Classement des technologies de réhabilitation de la moins écologique à la plus écologique, de la gauche vers la droite (adapté de ITRC (2011)).....	11
Figure 2.2 : Configurations à porte filtrante (gauche) et en mur continu (droite) pour les barrières perméables réactives (adapté de ITRC (2005)).....	12
Figure 2.3 : Technologie du Panneau-Drain® de Soletanche-Bachy	13
Figure 2.4 : Indices de saturation dans le système MgO–H ₂ O–SO ₄ pour les phases solides possibles contenant du Mg ($c_{Mg} = 1,1 \times 10^{-2}$ M; $c_{SO4} = 2,6 \times 10^{-2}$ M; 25 °C)	18
Figure 2.5 : Indices de saturation dans le système CoO–H ₂ O–SO ₄ pour les phases solides possibles contenant du Ni sans contact avec le CO ₂ atmosphérique à gauche et avec contact à droite ($c_{Co} = 5,0 \times 10^{-6}$ M; $c_{SO4} = 2,6 \times 10^{-2}$ M; 25 °C; $pCO_2 = -3,5$ pour les résultats à droite).....	19
Figure 2.6 : Indices de saturation dans le système NiO–H ₂ O–SO ₄ pour les phases solides possibles contenant du Ni sans contact avec le CO ₂ atmosphérique à gauche et avec contact à droite ($c_{Ni} = 8,2 \times 10^{-5}$ M; $c_{SO4} = 2,6 \times 10^{-2}$ M; 25 °C; $pCO_2 = -3,5$ pour les résultats à droite).....	19
Figure 3.1: Metal hydroxides solubility as a function of pH (calculated using the MINTEQA2 database (Gustafsson 2011), all dissolved metal concentrations are 10^{-3} M without solid phases present)	25
Figure 3.2: Particle-size distribution of the reactive material used in the study	27
Figure 3.3: Buffering capacity curve for the reactive media (final pH vs cmol H ₃ O ⁺ per kg of dry sample)	31

Figure 3.4: Results for the monitored parameters during the batch test (values at $t = 0$ for parameters: $Ni_0=4.76 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $Co_0=294 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $Ca_0=909 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{l}^{-1}$, $Mg_0=634 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{l}^{-1}$, $Fe_0=219 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $Sulphates_0=2490 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $pH_0=3.80$, $E_{h,0}=+431 \text{ mV}$)	32
Figure 3.5: Evolution of the chemical parameters for the outlet water during the column test	36
Figure 3.6: SEM-FEG electron imagery comparison of pre- (a) and post-treatment (b) magnesia grains	37
Figure 3.7: XRD results of post-treatment MgO.....	38
Figure 3.8: SEM-FEG electron imagery of a post-treatment MgO grain exhibiting calcium carbonate precipitates	39
Figure 3.9: Evolution of the hydraulic conductivity of the reactive material during the column test	40
Figure 4.1: Geometries of the axial (a) and radial (b) configurations	47
Figure 4.2: Configurations of the experimental axial (a) and radial (b) columns	49
Figure 4.3: Filtrated water quality during the axial (a) column and radial (b) column tests.....	52
Figure 4.4: FEG-SEM imagery comparison between pre- (a) and post- treatment (b) MgO samples	53
Figure 4.5: Evolution of the absolute (a) and relative (b) hydraulic conductivities for the axial and radial columns	54
Figure 4.6: Evidence of preferential precipitation on the plastic plate supporting the reactive media in the radial column.....	56
Figure 4.7: Tracer test results	57
Figure 5.1: Geometries of the axial (a) and radial (b) configurations (de Repentigny et al., submitted 2018).....	62
Figure 5.2: Comparison of the division of cells for K_{eq} calculations in the axial (right, top view) and radial centripetal (left, side view) filters.....	68
Figure 5.3: Results of the batch test modeling in PHREEQC compared with experimental results	71

Figure 5.4: MSE between modeled and experimental values for pH and iron concentrations as a function of the set reactive specific surface	71
Figure 5.5: Results of the axial column test modeling in PHREEQC compared with experimental results for both columns	72
Figure 5.6: MSE between modeled and experimental values of K_{eq}/K_0 for the axial column as a function of the set precipitates density	73
Figure 5.7: Comparison between the experimental and the modeled K_{eq}/K_0 values for the axial and radial filters	74
Figure 6.1 : Configuration de la colonne à petite échelle.....	79
Figure 6.2 : Colonne axiale à échelle pilote	82
Figure 6.3 : Mise en place (à gauche) et résultat (à droite) des anneaux de sable filtrant et de réactif dans le filtre centripète	83
Figure 6.4 : Composantes du filtre centripète	84
Figure 6.5 : Indications de précipitation préférentielle dans le filtre centripète sur la plaque soutenant le réactif et en surface	85

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A	Surface réactive (m^2)
BPR ou PRB	Barrière perméable réactive
DAS	Substrat alcalin dispersé
dm/dt	Variation de la quantité de moles de brucite en solution (mol/s)
DMA	Drainage minier acide
d_x	Diamètre de particule correspondant au pourcentage passant « x » sur la courbe granulométrique (mm)
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
E_h	Potentiel d'oxydoréduction corrigé pour correspondre à l'échelle de l'électrode standard à hydrogène (mV)
H	Hauteur de réactif dans un filtre centripète (m)
Δh	Différence de charge hydraulique (m)
K_{sat} ou K	Conductivité hydraulique saturée (m/s)
K_{radial} ou K_{rad}	Conductivité hydraulique du matériau filtrant dans le filtre centripète (m/s)
K_{ax}	Conductivité hydraulique du matériau filtrant dans le filtre axial (m/s)
K_0	Conductivité hydraulique initiale (m/s)
K_{eq}	Conductivité hydraulique équivalente (m/s)
k	Taux d'oxydation du Fe II ($l^3/mol^3/s$)
k_0	Taux d'oxydation directe du Mn II (1/d)
k'	Taux d'oxydation catalysée du Mn II (l/mol/d)
L	Hauteur de réactif dans un filtre axial (m)
MDL	Limite de détection de la méthode (mg/l)
MSE	Erreur quadratique moyenne
n	Indice indiquant la n ^e cellule du modèle advectif

n ou ϕ	Porosité
ORP	Potentiel d'oxydoréduction tel que mesuré par l'électrode utilisé (mV)
pv	Volumes de pores
PVC	Chlorure de polyvinyle
Q	Débit (mL/s)
r	Taux de dissolution de la brucite en fonction de la surface réactive (mol/m ² /s)
R _{ext}	Rayon extérieur de l'anneau de réactif dans un filtre centripète (m)
R _{int}	Rayon intérieur de l'anneau de réactif dans un filtre centripète (m)
r _{ext}	Rayon extérieur d'une cellule du modèle advectif (m)
r _{int}	Rayon intérieur d'une cellule du modèle advectif (m)
S	Surface spécifique (m ² /g)
S ₀	Surface spécifique initiale (m ² /g)
SDL	Limite de détection pour l'échantillon (mg/l)
SEM-FEG	Microscopie électronique à balayage à effet de champ
SRB	Bactéries sulfatoréductrices
SI ou Ω	Indice de saturation d'un minéral
t _r	Temps de réaction dans le modèle advectif (s)
t _{r,0}	Temps de réaction initial dans le modèle advectif (s)
V _p	Volume de précipités (cm ³)
V _{v,0}	Volume de vide initial, avant colmatage (cm ³)
% w/w	Pourcentage massique
XRD	Diffraction à rayons X
ZVI	Fer zérovalent
ϕ_0	Porosité initiale

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – ARTICLE 4 : A simplified model to predict clogging of reactive barriers	99
Annexe B – Données physico-chimiques de l'eau souterraine contaminée.....	112
Annexe C – Revue sur l'utilisation de la magnésie pour l'enlèvement des métaux lourds dans l'eau	114

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le cas d'eau souterraine contaminée dont le traitement est étudié ici est celui d'une zone aux environs des opérations d'une mine de nickel en Ontario. Il s'agit d'un site dont le partenaire industriel, Blumetric Environnement, avait la responsabilité environnementale. Pour des raisons de confidentialité, la localisation exacte du site ne peut être révélée. C'est plus précisément l'entreposage des résidus miniers à proximité qui a entraîné la contamination au nickel et au cobalt qui doit être traitée. Ces métaux sont traités à l'aide de magnésie, provenant de la réutilisation de briques réfractaires usées, qui les précipite sous forme d'hydroxides. Le colmatage par ces précipités, et d'autres, est inévitable dans ce genre de filtre et une configuration alternative, l'écoulement centripète, est étudiée afin d'améliorer la performance hydraulique.

1.1 Caractérisation de l'eau souterraine du site

Un tableau récapitulatif des paramètres physico-chimiques de l'eau à l'endroit du site est présenté à l'annexe B. Un total de sept échantillons a été prélevé sur une période d'environ trois ans. Les propriétés de l'eau synthétique contaminée préparée pour les travaux de laboratoire et de l'eau pré-traitement lors des simulations numériques ont été déterminées en retenant les valeurs moyennes des paramètres majeurs du tableau, soit les concentrations de calcium, de cobalt, de fer, de magnésium, de manganèse, de nickel et de sulfates. Le pH a toutefois été baissé à moins de 4 pour les essais afin d'éviter l'oxydation du fer dans les conditions aérobies du laboratoire. L'eau présente les caractéristiques typiques d'un drainage neutre contaminé ou DNC (Calugaru et al. 2016; Calugaru et al. 2018), soit un pH près de la neutralité accompagné de fer et d'autres métaux. D'ailleurs, les concentrations relativement élevées de fer (220 mg/l) et de sulfates (2500 mg/l) est vraisemblablement le résultat de l'oxydation de sulfures de fer comme la pyrite ou la pyrrhotite se trouvant dans les résidus miniers. Le minerai de nickel exploité, la pentlandite $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ ou pyrite nickélifère fait partie de cette catégorie.

Les contaminants visés sont présents à des concentrations d'environ 5 ppm pour le nickel et 0,3 ppm pour le cobalt. Ils font partie de la catégorie traditionnelle des métaux lourds, soit des métaux, souvent divalents, à haut poids moléculaire et généralement présents sous forme de traces dans l'environnement en conditions naturelles. Ils peuvent être toxiques même à basses concentrations (Nagajyoti et al. 2010; Tchounwou et al. 2012), ce qui rend leur enlèvement

problématique, mais nécessaire. Compte tenu de leur toxicité, certains métalloïdes comme l'arsenic sont souvent inclus dans cette catégorie. Dans notre cas, en raison de points d'eau de surface dans les environs, la qualité de l'eau est soumise aux normes ontariennes pour l'eau souterraine non-potable à moins de 30 m d'un plan d'eau (MOE 2011). Le Tableau 1.1 présente ces normes en comparaison avec les concentrations moyennes de plusieurs métaux et métalloïdes pour le site à l'étude. Il appert donc que les teneurs en cobalt et en nickel sont non-conformes, mais aussi que ce sont les seuls paramètres qui le sont.

Tableau 1.1 : Concentrations moyennes des métaux et métalloïdes dans l'eau souterraine contaminée en comparaison avec les normes

Conc. moyenne Élément 2011-2014 (n=7) Norme µg/l			Conc. moyenne Élément 2011-2014 (n=7) Norme µg/l		
Ag	0.11	1.2	Mn	12 800	-
Al	13	-	Mo	1	7 300
As	1.2	1 500	Ni	4 760	390
Ba	63.4	23 000	Pb	0.4	20
B	82.5	36 000	Sb	0.5	16 000
Be	0.6	53	Se	2.2	50
Cd	0.49	2.1	Sn	1	-
Co	294	52	Th	1	400
Cr	4.8	640	U	1.6	330
Cu	9.0	69	V	1.5	200
Fe	219 000	-	Zn	70.7	890
Hg	0.12	0.3			

Une fraction résiduelle de minerai de nickel ayant résisté à l'extraction s'est fort probablement retrouvée dans les résidus miniers entreposés et est la source de nickel dans l'eau souterraine. Similairement, le cobalt peut substituer le fer dans la pyrite et la pyrrhotite, ce qui explique aussi sa présence (Johnson et al. 2000). La migration des Ni et Co des résidus miniers vers l'eau souterraine se fait en deux principales étapes. Premièrement, après avoir été entreposés en surface, les sulfures des résidus miniers s'oxydent en présence d'oxygène et d'eau et génèrent du drainage minier acide (DMA) abaissant le pH et favorisant la dissolution des minéraux. Deuxièmement, l'eau de lixiviation ayant solubilisé le nickel et le cobalt migre vers l'eau souterraine plus en profondeur et se neutralise en partie par dissolution avec l'eau naturelle.

1.2 Enlèvement des métaux lourds dans l'eau souterraine

Les méthodes de dépollution des métaux lourds, incluant le cobalt et le nickel, dans l'eau souterraine peuvent être divisées en trois grandes catégories (Hashim et al. 2011), soit les méthodes chimiques, les méthodes biologiques et les méthodes physico-chimiques. La répartition de ces catégories et des sous-catégories est présentée à la Figure 1.1. Une telle classification est utile pour effectuer un survol des méthodes disponibles, mais il est à noter que certaines méthodes peuvent appartenir à plus d'une catégorie, comme les barrières biologiques. Les éléments en gras représentent les méthodes qui font partie de cette thèse.

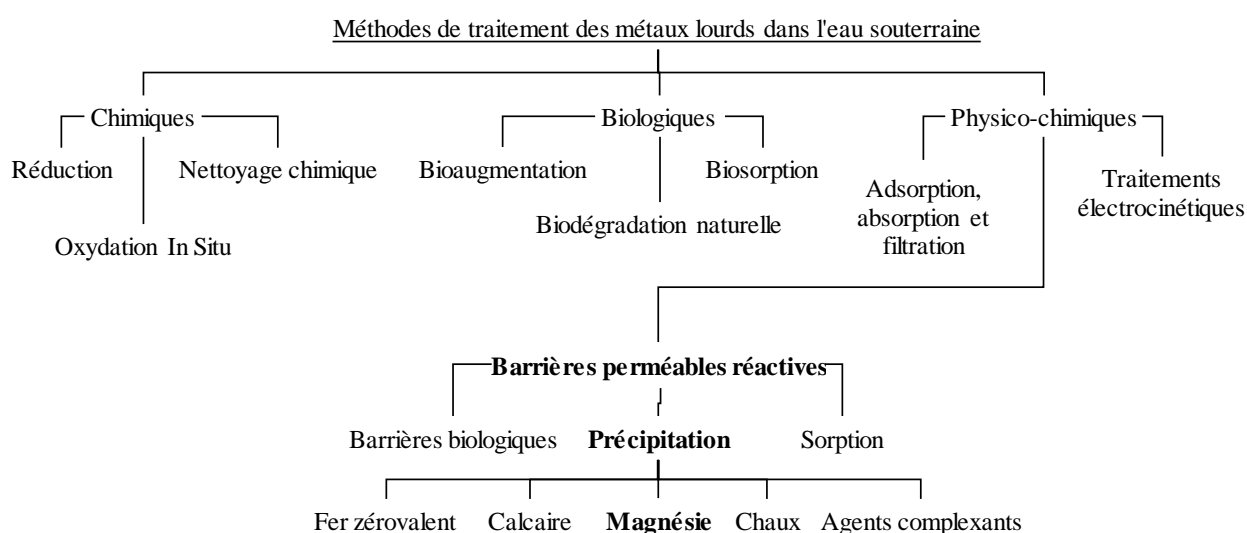


Figure 1.1 : Catégories de traitement des métaux lourds dans l'eau souterraine (adapté de Hashim et al. (2011))

La première catégorie de méthodes vise à modifier les conditions chimiques de l'eau souterraine pour réduire la mobilité ou la toxicité des métaux lourds. Les méthodes réductrices visent principalement le chrome VI qui peut être converti en sa forme moins toxique et moins soluble Cr III à l'aide d'agents réducteurs comme le fer zérovalent (Fe^0) ou le sulfure d'hydrogène. Similairement, l'oxydation *in situ*, en injectant de l'eau aérée ou des produits tels le peroxyde ou l'ozone, vise surtout l'arsenic III qui devient moins toxique sous la forme As V. Le nettoyage chimique peut, quant à lui, prendre plusieurs formes. Un acide peut être injecté pour favoriser la désorption des métaux dans le but de les récupérer en phase dissoute par pompage. On peut aussi utiliser des ligands comme l'EDTA pour former des complexes avec les contaminants qui seront récupérés de la même façon.

Les méthodes biologiques tentent de créer les conditions propices à l'immobilisation des métaux par des organismes vivants. L'application de la biodégradation naturelle est par contre limitée à certaines conditions particulières. Il s'agit essentiellement de suivre l'efficacité des bactéries aérobies indigènes et des plantes à immobiliser par précipitation ou bioaccumulation les métaux dans l'eau très près de la surface. Afin d'améliorer le processus de traitement, la bioaugmentation se réfère aux méthodes de bonification des conditions pour favoriser l'activité bactérienne. On peut alors injecter des sources de carbone ou des donneurs d'électrons pour accroître la croissance bactérienne. L'application la plus connue de ces méthodes est le bioréacteur sulfatoréducteur qui se sert de bactéries sulfatoréductrices (SRB) pour réduire les sulfates en sulfure (typiquement d'un DMA) et promouvoir la précipitation de métaux sous forme de sulfures. La biosorption comprend, quant à elle, la sorption de complexes métalliques dans la matière organique comme la lignine.

Les méthodes physico-chimiques pour traiter les métaux lourds incluent l'adsorption, la filtration membranaire et la précipitation chimique. L'adsorption consiste à utiliser des matériaux (adsorbants) qui ont une affinité à immobiliser les cations métalliques à leur surface, comme le fer zérovalent ou les boues rouges. Pour leur part, les membranes (nanofiltration ou osmose inverse) sont conçues pour laisser filtrer l'eau et retenir certains ions comme ceux des métaux. Enfin, la précipitation chimique consiste à créer les conditions propices à l'immobilisation des métaux en solution sous forme solide, typiquement des hydroxides ou des carbonates. Dans cette catégorie, on a recours à des matériaux alcalins dont la dissolution rehausse le pH et diminue la solubilité des métaux. Ceux-ci incluent le calcaire, la chaux et, le matériau qui est au cœur de cette thèse, la magnésie ou MgO. Cette dernière tamponne le pH à une valeur d'environ 10 en s'hydratant puis en se dissolvant dans l'eau. La capacité de la magnésie à précipiter les métaux lourds est présentée plus en détail dans le chapitre 2 et à la revue incluse à l'annexe C.

L'utilisation du MgO comme précipitant chimique s'applique aux contaminants à problème de ce travail, soit le nickel et le cobalt. Ils sont amphotères comme plusieurs autres métaux divalents, c'est-à-dire que leur solubilité diminue lorsque le pH augmente jusqu'à une plage optimale de précipitation, après quoi leur solubilité augmente à nouveau à des pH élevés. Les valeurs de pH idéales pour précipiter le nickel sous forme d'hydroxide sont d'environ 10 – 10,5 et, pour le cobalt, d'environ 10 à 12. Ces valeurs recourent le pH de l'eau à l'équilibre avec la magnésie, ce qui en fait donc un précipitant chimique de choix pour traiter ces métaux. Les autres matériaux ont le

désavantage de ne pas produire cette plage de pH : la chaux hydratée à l'équilibre peut atteindre des pH dépassant 12 et la calcite peut rarement hausser le pH à plus de 7 ou 8.

La technologie retenue pour traiter l'eau contaminée à l'aide de la magnésie est la barrière perméable réactive et elle est décrite plus en détails au chapitre 2. Il s'agit d'une zone perméable placée dans le chemin d'un panache de contamination souterraine dans le but de le traiter. Notez qu'en fonction des conditions générées et du réactif utilisé, elles peuvent non seulement servir à précipiter les métaux, mais aussi à les adsorber ou à les bio-remédier.

1.3 Source de magnésie

Le réactif utilisé lors de ces travaux provient de briques usées de graphite-magnésie récupérées à l'usine d'Arcelor Mittal de Contrecoeur. Ces briques servent à recouvrir divers éléments en contact avec l'acier en fusion et sont utilisées pour leur grande résistance à la chaleur et au mouillage. Leur principale composante est la magnésie électrofondue ou périclase, une variante à haute pureté et très cristalline. Ces briques sont décrites plus en détail au chapitre 2.

Elles ont été conditionnées afin de les convertir en un réactif adéquat pour les barrières perméables réactives, soit un matériau granulaire et avec peu d'impuretés, incluant le graphite hydrophobe qui peut nuire aux réactions chimiques. Le réactif a été préparé selon les trois étapes suivantes :

- a) Enlèvement au ciseau et au marteau de l'enrobage ou du métal fondu pouvant se trouver en surface;
- b) Cassage en plus petits morceaux, puis broyage des briques à moins de 10 mm dans un concasseur à mâchoires;
- c) Lavage à l'eau du robinet du réactif jusqu'à l'obtention d'une eau claire pour enlever le plus de graphite possible.

L'aspect des produits initial et final peut être apprécié à la Figure 1.2. Les propriétés finales du réactif sont présentées au chapitre 3.

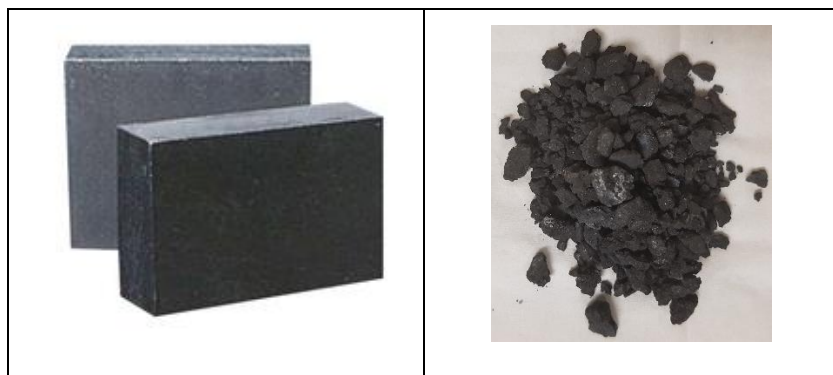


Figure 1.2 : Briques réfractaires de MgO-C avant (à gauche) et après (à droite) avoir été converties en réactif de BPR

1.4 Problème du colmatage et écoulement radial

Le colmatage dans les barrières perméables réactives pour les filtres de MgO est bien connu (voir chapitre 2). La génération de précipités peut affecter la performance chimique en passivant les grains, réduisant ainsi leur surface disponible à réagir avec l'eau filtrée, et la performance hydraulique en réduisant le volume des pores du filtre, restreignant l'écoulement de l'eau. Ce dernier constat est d'autant plus problématique pour les BPR qu'une perméabilité relativement élevée doit être maintenue pour ne pas influencer l'écoulement naturel du panache de contamination. La perte de perméabilité peut prendre la forme d'un « front » de matériau colmaté qui avance dans la colonne. D'ailleurs, la progression d'un front de colmatage de la calcite pour une colonne de MgO a été modélisé au début de la thèse pour expliquer la perte de conductivité hydraulique. Ces travaux ont été compilés sous forme d'un article qui est inclus à l'annexe A.

Enfin, puisque les filtres de magnésie fonctionnent en précipitant les métaux lourds, il est impossible d'éliminer complètement ces phénomènes. Toutefois, ils peuvent être grandement exagérés lorsque des métaux trivalents comme le Fe III ou l'Al III sont présents en grande quantité dans l'eau traitée. La durée de vie d'un filtre conçu pour traiter des concentrations relativement faibles de métaux lourds peut être alors drastiquement réduite par la grande quantité de précipités de fer et d'aluminium qui ne font souvent pas partie des métaux visés par le traitement.

Pour les BPR munies de filtres cylindriques (voir chapitre 2), une solution à ce problème a été proposée de façon théorique par Courcelles (2012), quoique déjà envisagée dans Courcelles (2007), en suggérant de modifier l'écoulement traditionnellement axial à un écoulement radial centripète,

et ce, pour une même masse et une même densité de réactif. Dans un tel filtre, l'eau est filtrée perpendiculairement à la gravité à travers un anneau de réactif, de l'extérieur vers le centre (voir Figure 1.3).

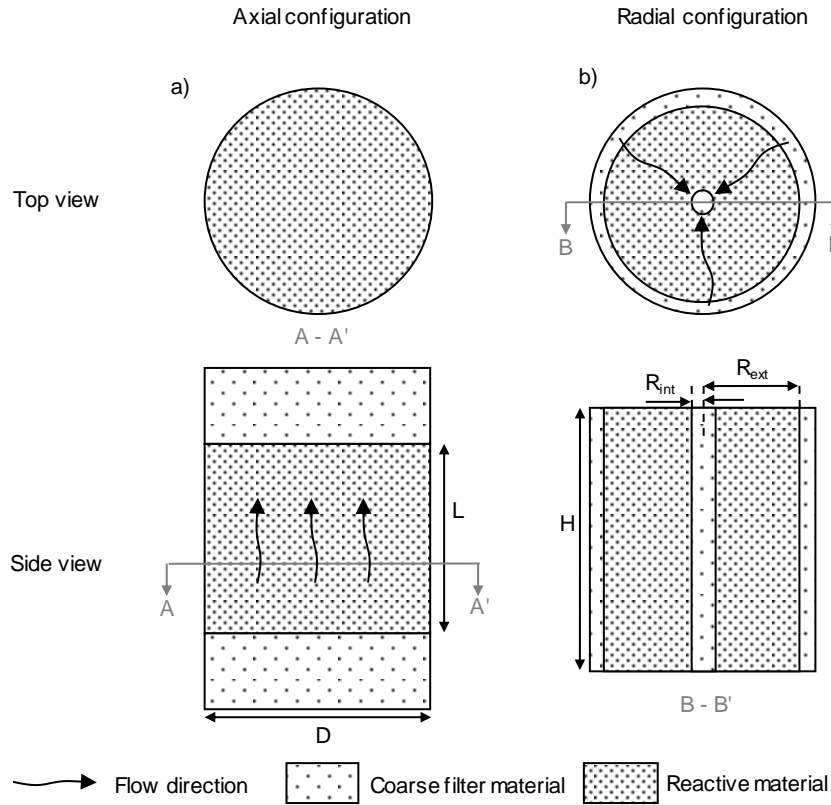


Figure 1.3 : Comparaison des filtres cylindriques axial (a) et centripète (b) (de Repentigny et al. submitted 2018)

La différence majeure entre les deux configurations est que la section d'écoulement est constante dans le cas axial et décroissante dans le cas centripète. L'hypothèse est que la plus grande surface d'entrée et l'écoulement perpendiculaire à la gravité induisent des pertes de charge de beaucoup inférieures dans le filtre centripète, ce qui maintiendra son intégrité hydraulique sur une plus longue durée.

1.5 Hypothèses et objectifs

L'objectif principal de cette thèse est de fournir une solution de traitement *in situ* de l'eau souterraine contaminée qui soit efficace, économique et durable. Dans cette optique, les hypothèses suivantes ont été posées:

- a) La magnésie est un réactif efficace pour réduire les concentrations de nickel et de cobalt en-deçà des critères applicables;
- b) La magnésie peut être adaptée afin de servir comme substrat dans une barrière perméable réactive;
- c) Les briques réfractaires usées de graphite-magnésie peuvent être reconditionnées pour devenir une source alternative de MgO;
- d) Les facteurs principaux limitant la durée de vie des filtres de MgO sont le colmatage et la passivation par la génération de précipités;
- e) La performance hydraulique d'un filtre cylindrique axial traditionnel peut être améliorée en modifiant son régime d'écoulement à une filtration radiale centripète, toutes autres choses étant égales.

Ainsi, les objectifs spécifiques de cette thèse sont déduits :

- 1) Faire la revue de l'utilisation de la magnésie comme précipitant des métaux lourds (incluant Ni et Co), spécialement dans les systèmes passifs de filtration comme les BPR, pour en établir la performance et les caractéristiques;
- 2) Procéder au reconditionnement puis à la caractérisation des briques réfractaires converties en matériau granulaire;
- 3) Évaluer de façon expérimentale la capacité de traitement du nouveau réactif sur une eau contaminée ayant les caractéristiques du site;
- 4) Comparer l'efficacité des filtres axial et centripète;
- 5) Modéliser les performances hydraulique et chimique des filtres pour permettre des prédictions subséquentes sur le comportement des filtres.

1.6 Contenu de la thèse

Des informations préliminaires sur certaines notions faisant partie de la thèse sont présentées dans la revue de littérature du chapitre 2. Il s'agit des barrières perméables réactives, soit la technologie de traitement sur laquelle les travaux sont faits, l'utilisation du MgO comme précipitant des métaux lourds dans l'eau, le procédé de traitement retenu, et les briques réfractaires de graphite-magnésie, la source de MgO qui est convertie en un réactif, justement pour les BPR.

Le chapitre 3, soit le 1^{er} article de la thèse qui est déjà publié, décrit la caractérisation du réactif granulaire de MgO. On procède aussi à un essai en batch et un essai à petite échelle en colonne afin d'apprécier l'évolution de la chimie de l'eau pendant le traitement et vérifier le potentiel d'enlèvement des contaminants. Ensuite, des essais en colonne, cette fois à échelle pilote, sont effectués au chapitre 4 dans le but de comparer les performances hydraulique et chimique des filtres axial et centripète. Le chapitre 4 correspond au 2^e article de la thèse, déjà soumis.

Le chapitre 5 fait l'objet du 3^e article de la thèse. On y développe un modèle géochimique tenant compte des cinétiques de réaction et de la réduction des pores par la formation de précipités. L'essai en batch du chapitre 4 est utilisé afin de caler les variables du modèle. Les conductivités hydrauliques des deux configurations de filtres sont prédites à l'aide de l'équation de Kozeny-Carman et du modèle des sphères flottantes de Bildstein (1998).

Finalement, le chapitre 6 se veut une discussion de l'ensemble des réalisations de la thèse. Des commentaires finaux et des recommandations sur les travaux futurs sont aussi émis au chapitre 7.

1.7 Originalité et contributions

Il est difficile de traiter les eaux souterraines contaminées au nickel et au cobalt, notamment pour atteindre des normes qui peuvent être très restrictives comme celles du MOE (2011). Plusieurs types de barrières réactives ont été envisagés pour le site, notamment les bioréacteurs sulfatoréducteurs et les matrices de matière organique pour adsorber ces métaux. À l'étape préliminaire de prédictions et d'essais pilote, aucune d'entre elles ne permettait d'enlever les contaminants à un niveau adéquat. Dans cette thèse, on démontre qu'il est possible d'atteindre des concentrations très basses, voire non détectables, pour le cobalt et le nickel en utilisant la magnésie, un réactif toujours peu utilisé. Son coût relativement élevé, le MgO peut être de 2 à 4 fois plus cher que la chaux ou la calcite, est l'une des raisons pour lesquelles il est parfois boudé pour son application dans les BPR. En réutilisant les briques réfractaires usées de MgO-C, une matière résiduelle qui souvent est simplement enterrée puisqu'on ne lui trouve pas d'utilité, on réussit ainsi à produire une nouvelle source de magnésie granulaire peu onéreuse.

Induire un écoulement purement centripète s'est avéré difficile sur le plan technique, tel qu'explicité au chapitre 5. Toutefois, il a été possible d'obtenir des résultats préliminaires sur ses performances chimique et hydraulique pour ce type de filtre qui n'avait été qu'envisagé théoriquement jusqu'à maintenant. Le modèle géochimique qui a pu répliquer fidèlement l'essai en batch a été appliqué pour prédire l'évolution de la perméabilité de la configuration centripète et montre clairement que ce nouveau filtre a le potentiel de retarder grandement l'atteinte d'une conductivité hydraulique « critique » nécessitant le remplacement du réactif.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre se veut un survol de trois aspects importants aux travaux de la thèse. D'une part, on y décrit ce que sont les barrières perméables réactives, c'est-à-dire la méthode de traitement de l'eau souterraine contaminée pour laquelle un nouveau réactif est mis à l'essai et dont l'objectif est d'en améliorer la durée de vie. D'autre part, on décrit l'historique de l'utilisation de la magnésie comme précipitant des métaux lourds dans l'eau, soit le réactif utilisé et le milieu contaminé qui est à traiter dans cette thèse. Finalement, on y explique ce qu'est une brique réfractaire carbone-magnésie, cette matière résiduelle convertie en matériau granulaire adapté à servir de réactif dans une barrière perméable réactive.

2.1 Barrières perméables réactives

Les barrières perméables réactives ou BPR sont définies comme étant une zone perméable placée dans le chemin d'un panache de contamination d'eau souterraine et destinée à le traiter. Le mot « barrière » est ici trompeur puisqu'il s'agit plutôt d'un filtre passif. Il est dit passif puisqu'il ne requiert pas de pompage et dépend du gradient souterrain naturel pour filtrer l'eau contaminée. Pour cette raison, il s'agit d'une des technologies les plus vertes pour réhabiliter l'eau souterraine (voir Figure 2.1).

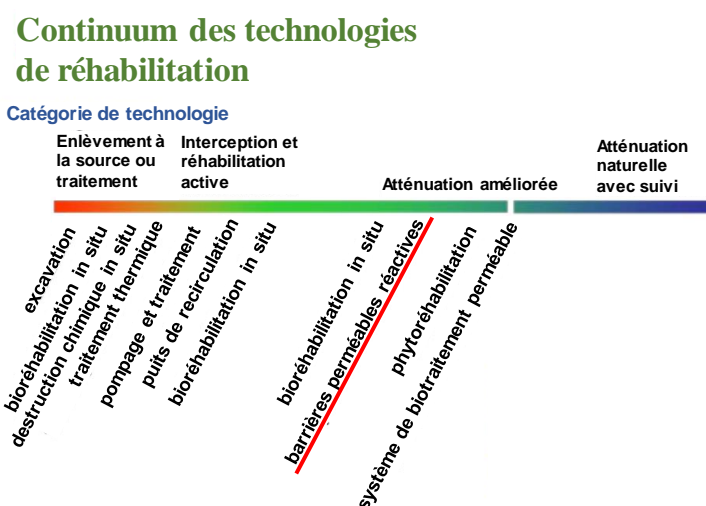


Figure 2.1 : Classement des technologies de réhabilitation de la moins écologique à la plus écologique, de la gauche vers la droite (adapté de ITRC (2011))

Les deux configurations principales sont (1) le mur continu, où une tranchée est remplie de réactif, et (2) les portes filtrantes, où l'eau est canalisée par des parois imperméables souterraines vers une ou plusieurs « portes » réactives. Celles-ci sont présentées à la Figure 2.2. Notons que d'autres configurations existent comme la rangée de puits d'injection de réactifs ou la tranchée interceptrice qui achemine l'eau par gravité vers un système de traitement, mais il s'agit plus ou moins de variations sur les deux configurations principales.

Comme il ne possède pas d'étranglement, le mur continu est moins susceptible au colmatage qui pourrait entraîner une hausse de la nappe en amont et, éventuellement, un contournement de la BPR par le panache de contamination. Toutefois, les portes filtrantes permettent un meilleur contrôle de la quantité de réactif utilisée et réduisent le nombre de points de contrôle pour vérifier l'efficacité du traitement.

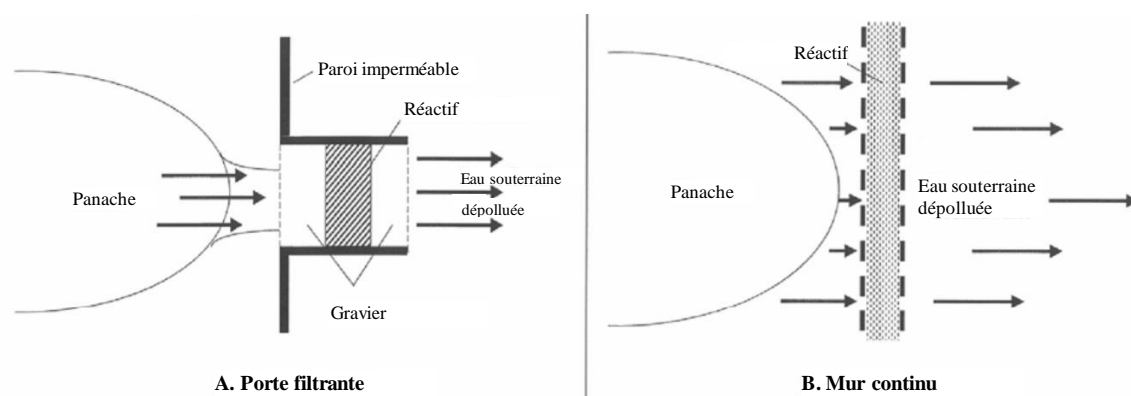


Figure 2.2 : Configurations à porte filtrante (gauche) et en mur continu (droite) pour les barrières perméables réactives (adapté de ITRC (2005))

C'est la configuration à portes filtrantes qui est considérée dans cette thèse. Dans celle-ci, les murs peuvent être soit constitués de palplanches étanches ou encore de tranchées remplies de coulis de bentonite. Typiquement, on installera des tranchées de réactif au lieu de « portes », mais il est aussi possible de créer une entrée d'eau localisée et de la faire passer à travers une série de filtres comme dans le design de Panneau-Drain® de Soletanche-Bachy présenté à la Figure 2.3. Avec cet aménagement, il est possible de contrôler plus facilement la quantité de réactif et de suivre l'efficacité du traitement. De plus, il permet de remplacer les cartouches de réactif plus aisément si elles arrivent au bout de leur vie utile. Sa section d'écoulement réduite le rend toutefois plus susceptible au colmatage et des essais hydrauliques seront réalisés pour en améliorer la durée de vie en modifiant la configuration, d'un écoulement axial à un écoulement radial centripète.

Les BPR peuvent traiter les contaminants directement en utilisant des matériaux qui réagissent avec ceux-ci, comme dans notre cas où le MgO relève le pH pour faire précipiter des métaux lourds, ou encore indirectement en créant les conditions nécessaires à un processus en plusieurs phases, comme la fourniture de nutriments nécessaires au développement d'une population bactérienne impliquée dans le traitement. Les méthodes peuvent être divisées en trois grandes catégories, soit les traitements biologiques, les traitements physiques et les traitements chimiques.

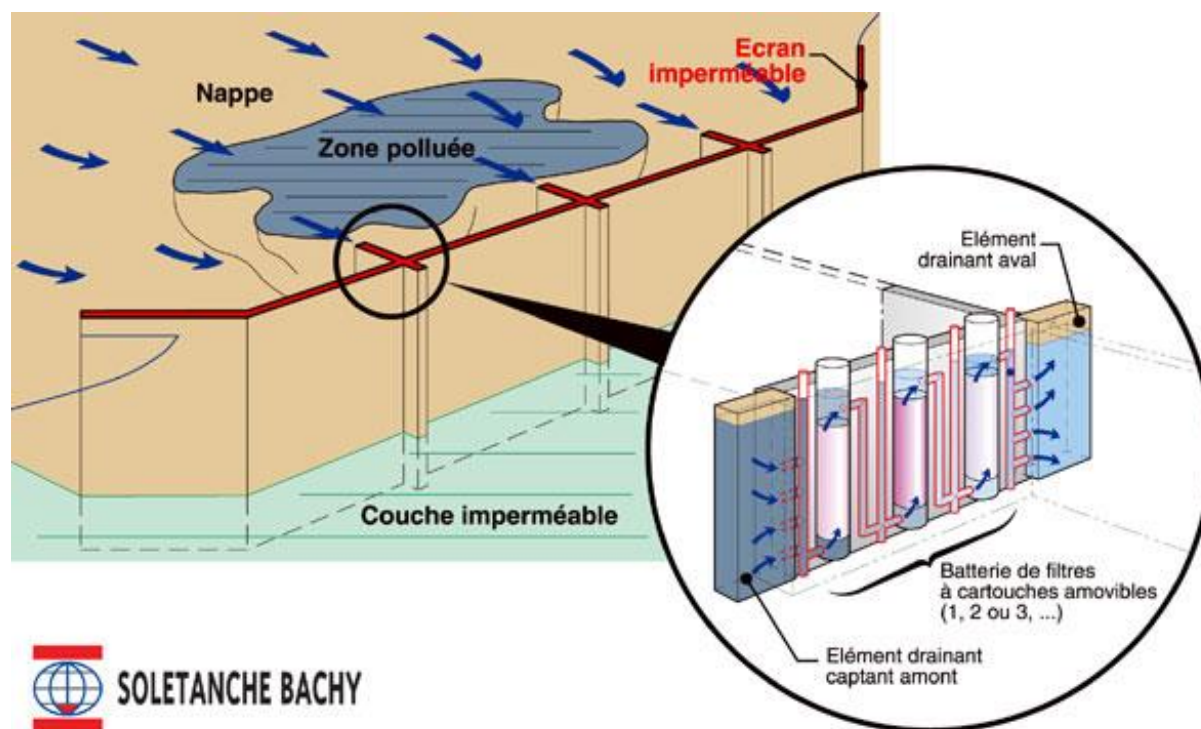


Figure 2.3 : Technologie du Panneau-Drain® de Soletanche-Bachy

Les barrières à traitement biologique sont parfois appelées « bio-barrières ». Ils exploitent la capacité des micro-organismes (indigènes ou inoculés) à dégrader une panoplie de contaminants organiques comme les hydrocarbures ou les solvants chlorés. La biodégradation peut être aérobie ou anaérobie en fonction de la présence ou de l'ajout d'oxygène. Elle peut être oxydative pour dégrader des contaminants naturellement réduits, comme les BTEX, et elle requiert alors la présence d'un accepteur d'électron qui peut être l'oxygène en conditions anaérobies ou un autre dans le cas contraire, comme les sulfates ou les nitrates. Seulement dans le cas anaérobie, la biodégradation peut être réductrice afin de cibler des contaminants naturellement oxydés, comme les solvants chlorés. On fournira alors une source de carbone au milieu pour qu'elle consomme l'oxygène et les autres accepteurs d'électrons afin de maintenir des conditions réductrices.

La catégorie de traitement physique pour les BPR se réfère en bonne partie au phénomène d'adsorption qui consiste à fixer sur une surface solide les molécules en solution qu'on doit retirer de l'eau souterraine. La liaison peut être faible si elle est générée par des forces de Van der Waals (adsorption physique) ou forte et difficilement réversible si on est en présence de liens covalents ou ioniques (adsorption chimique). L'adsorbant le plus connu est le charbon activé, qui est ainsi appelé à cause de son traitement pour enlever des impuretés pouvant bloquer les pores et créer une multitude d'alvéoles à sa surface servant de surface d'adsorption. Il peut autant traiter les contaminants organiques que les métaux ou d'autres ions à problème comme l'azote ammoniacal. D'autres matériaux sont utilisés comme les oxydes de métaux ou les argiles organophiles.

Finalement, les traitements chimiques comprennent les phénomènes non-biologiques d'oxydation, de réduction et de précipitation. L'oxydation est basée sur la capacité oxydative de certains produits comme le peroxyde, l'ozone ou les permanganates de potassium et de sodium. Les contaminants organiques sont alors dégradés pour, ultimement, être convertis en CO_2 et en eau. Comme les oxydants sont consommés dans le temps, une barrière avec ce type de réactif nécessite une injection régulière, ce qui augmente les coûts d'entretien et l'impact sur l'environnement. Pour ce qui est de la réduction, le réactif qui a été de loin le plus utilisé et le plus étudié est le fer particulaire ou fer zérovalent (ZVI). Au contact de l'eau, le fer s'oxyde (se corrode) et se dissout en Fe^{2+} en relâchant des électrons. Ces électrons sont transférés aux contaminants oxydés pour les réduire et les dégrader. Dans le cas des solvants chlorés, cela se traduit par des déshalogénations successives jusqu'à atteindre des produits finaux beaucoup moins toxiques comme l'éthane. Cette technique peut aussi s'appliquer au chrome VI pour le réduire en sa forme moins toxique Cr III. La précipitation s'applique aux métaux et aux métalloïdes qui peuvent précipiter sous des conditions chimiques particulières induites par le réactif. Il peut s'agir de précipitation sous forme de sulfures, quoique cette technique requiert aussi la contribution de bactéries sulfato-réductrices afin de convertir les sulfates en sulfures dans l'eau traitée. Sinon, il s'agit généralement de précipitation sous forme d'hydroxydes en relevant le pH de l'eau à l'aide de matériaux alcalins, telles la calcite, la chaux ou la dolomie. Un pH basique réduit considérablement la solubilité de plusieurs métaux, notamment les métaux lourds. Le mécanisme d'enlèvement des métaux de la magnésie, qui est l'élément principal de cette thèse, se situe dans cette dernière catégorie.

La BPR est conçue sur deux critères essentiels : sa performance hydraulique et sa performance chimique. Il est important que les matériaux composant la barrière soient aussi, sinon plus,

perméables que les sols environnants afin d'éviter toute perturbation du réseau d'écoulement souterrain et entraîner le contournement de la barrière. Généralement, on choisira un matériau dont la conductivité hydraulique est d'un ordre de grandeur plus élevé que l'aquifère intercepté. La possibilité de colmatage et de diminution de la perméabilité en cours d'usage doit être prise en compte au départ. Dans le cas d'une BPR à portes filtrantes, la situation est d'autant plus critique que la section d'écoulement est réduite de façon significative. Il conviendra alors de procéder à des calculs ou à l'élaboration de modèles numériques afin de prévoir la perturbation de l'écoulement et les critères de perméabilité à retenir.

La fin de vie d'une BPR est marquée par son incapacité à traiter les contaminants, soit parce que sa perméabilité a trop diminué et que le panache la contourne, soit parce que le réactif n'est plus efficace dans le traitement des contaminants. Dans les deux cas, on devra remplacer le réactif ou encore lui redonner de sa réactivité en le nettoyant à l'acide, dans le cas de la présence de précipités de métaux par exemple. Dans ce dernier cas, il sera important de gérer les eaux de lavage générées afin qu'elles ne contribuent pas à contaminer l'aquifère. Cette opération devrait être faite le plus promptement possible puisqu'une barrière inefficace au niveau chimique est à risque de relâcher des contaminants retenus, soit par désorption ou dissolution des précipités.

2.2 Utilisation du MgO comme précipitant des métaux lourds

Ce thème est présenté en profondeur à l'annexe C dans une revue de littérature ciblée sur l'utilisation du MgO comme précipitant chimique pour les métaux lourds dans l'eau. On y apprend que son utilisation remonte au moins aux années 1980 où il était principalement utilisé comme agent précipitant dans des réacteurs pour traiter de l'eau minière ou industrielle. Le but original était de vérifier si le coût relativement élevé de la magnésie par rapport aux autres matériaux alcalins comme la chaux ou la soude caustique pouvait être compensé par les économies réalisées au niveau de la gestion des boues d'hydroxydes. Il fut évident que, compte tenu de son temps de réaction plus lent, la magnésie produisait des boues plus denses et plus cristallines, ce qui en réduisait le volume. De plus, les boues produites étaient « particulières » plutôt que « gélatineuses » rendant leur déshydratation plus facile. Très tôt, des calculs préliminaires par Terringo III (1987) montraient que l'achat onéreux de magnésie pouvait être compensé par les coûts inférieurs de gestion des boues et d'utilisation de flocculants. De plus, le MgO pouvait être

utilisé en excès en conservant une plage de pH optimale à la précipitation de la plupart des métaux, contrairement à la chaux qui devait être dosée.

C'est au début des années 2000 qu'apparaissent les premières études sur la magnésie comme matériau granulaire pouvait être utilisé dans des filtres de barrières perméables réactives ou de systèmes passifs de traitement. Les résultats sont assez unanimes sur son efficacité à rabattre presque entièrement les concentrations de métaux divalents incluant les Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn, surtout dans des eaux contaminées d'origine minière. Le facteur principal qui réduit la durée de vie de ces filtres est le colmatage et la passivation par les précipités, principalement lorsque des métaux trivalents comme le fer et l'aluminium sont présents en grandes concentrations. Deux solutions à ce problème seront proposées, soit le substrat dispersé alcalin ou DAS (Rötting et al. 2008) où une quantité limitée de MgO très réactif est mixée à une matrice inerte grossière et le pré-traitement des métaux trivalents par des drains de calcaire et des étangs aérés. Ces deux solutions ont été appliquées dans des applications à plus grande échelle de filtres passifs de MgO pour traiter un drainage minier acide en Espagne (Caraballo et al. 2009; Macías et al. 2012a; Macías et al. 2012b; Pérez-López et al. 2011). La chaîne de traitement incluait un DAS de calcaire, suivi d'étangs de décantation et, finalement, d'un DAS de MgO de 1 m³. Sur plus de 3 ans à 0.5 L/min, le système a été capable, à toutes fins pratiques, de retenir tous les métaux de l'eau filtrée, divalents ou trivalents.

Les constats faits lors de cette revue renforcent le choix de la magnésie comme réactif pour traiter le cobalt et le nickel dans le cas d'eau souterraine étudiée dans cette thèse. Les teneurs relativement élevées en fer dans l'eau auraient pu être mitigées en appliquant les solutions connues (pré-traitement ou DAS), mais la thèse avait comme objectif d'étudier ce colmatage et d'améliorer la durée du filtre en changeant sa configuration d'écoulement, ce qui fait partie des contributions des présents travaux.

Finalement, cette revue propose un survol utile de cette méthode de traitement qui n'avait pas fait l'objet d'une revue de littérature jusqu'à présent. Il s'est avéré que bien que l'hypothèse de la précipitation sous forme d'hydroxyde pour chaque métal soit presque toujours avancée en introduction, une panoplie d'autres précipités ou de co-précipités peuvent être formés en fonction des ions majeurs présents dans l'eau comme des oxi-hydroxydes, des carbonates, des carbonates avec sulfates, des carbonates avec hydroxydes ou simplement des sulfates. Le nickel et le cobalt

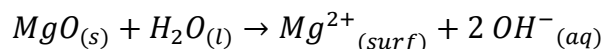
semblent par contre précipiter simplement comme $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Co}(\text{OH})_2$. Toutefois, si des phases plus complexes se forment, c'est que les conditions sont plus propices à leur précipitation et elles devraient être prises en compte lors des prédictions et des essais pour statuer sur le véritable potentiel de traitement des filtres au MgO .

2.3 Principales réactions chimiques

La principale réaction chimique pour le traitement est celle de l'hydratation puis de la dissolution de la magnésie dans l'eau afin d'obtenir les conditions de pH voulues. L'hydratation, la transformation du MgO en brucite, se produit selon les trois étapes suivantes (Rocha et al., 2004) :

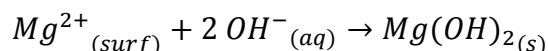
- i) De façon simultanée, l'eau s'adsorbe à la surface et se diffuse à l'intérieur des particules poreuses de MgO ;
- ii) Le MgO se dissout dans les particules, changeant ainsi leur porosité (Eq. 2.1);

Eq. 2.1



- iii) Sursaturation, nucléation et croissance de l'hydroxyde de magnésium à la surface du MgO (Eq. 2.2).

Eq. 2.2



Par la suite, la brucite se dissout dans l'eau interstitielle pour atteindre des valeurs de pH de 8,5 à 10 à l'équilibre. Comme les sulfates sont présents comme anions majeurs dans l'eau contaminée, il est pertinent d'observer si d'autres phases solides sont susceptibles d'être présentes dans le système $\text{MgO-H}_2\text{O-SO}_4$. Pour ce faire des simulations ont été faites à l'aide du logiciel Visual MINTEQ et de la base de données associée (Gustafsson, 2011) afin de calculer les indices de saturation pour différentes phases solides contenant du Mg (Fig. 2.4). Il apparaît donc que l'epsomite ou MgSO_4 n'atteint jamais la saturation sur toute la plage de pH retenue pour les calculs. La brucite serait donc la seule phase solide dans ce système à se former aux valeurs de pH attendues, la périclase étant sous-saturé à des $\text{pH} < 12$.

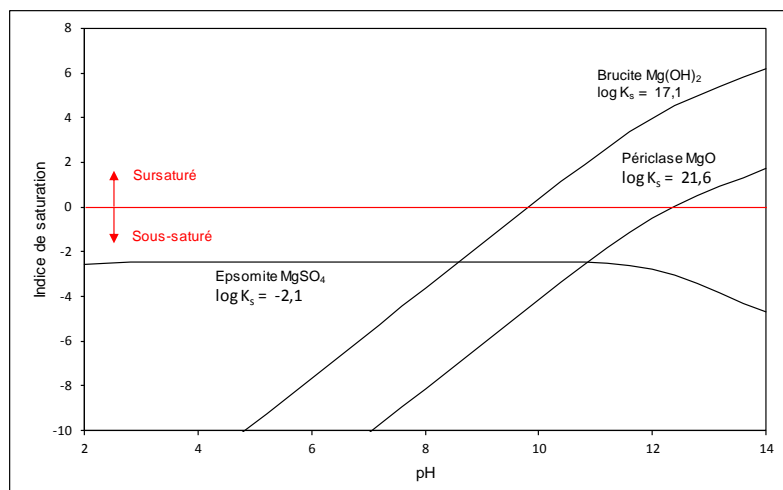
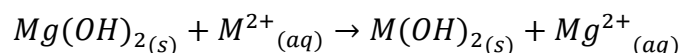


Figure 2.4 : Indices de saturation dans le système $\text{MgO-H}_2\text{O-SO}_4$ pour les phases solides possibles contenant du Mg ($c_{\text{Mg}} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $c_{\text{SO}_4} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ M}$; 25°C)

Pour ce qui est de l'enlèvement du cobalt et du nickel, on prévoit que la présence d'ions hydroxydes générée par la dissolution de la brucite favorisera la précipitation sous forme d'hydroxyde des cations métalliques divalents ou M^{2+} selon l'équation générale Eq. 2.4.

Eq. 2.4



Bien que la précipitation d'hydroxydes soit le mécanisme prévu de traitement, il est intéressant d'observer encore une fois les indices de saturation pour les phases solides possibles dans le système. Les résultats des simulations sont présentés aux Figures 2.5 et 2.6 pour le cobalt et le nickel, respectivement. L'exercice a aussi été fait en simulant un équilibre avec le CO_2 atmosphérique afin de vérifier le potentiel de génération de phases carbonatés. Bien que le milieu où se trouve l'eau soit peu alcalin et en principe fermé à l'atmosphère, il est pertinent d'observer si des carbonates pourraient se former si l'eau venait à être exposée à l'air, comme dans le cas d'un pompage.

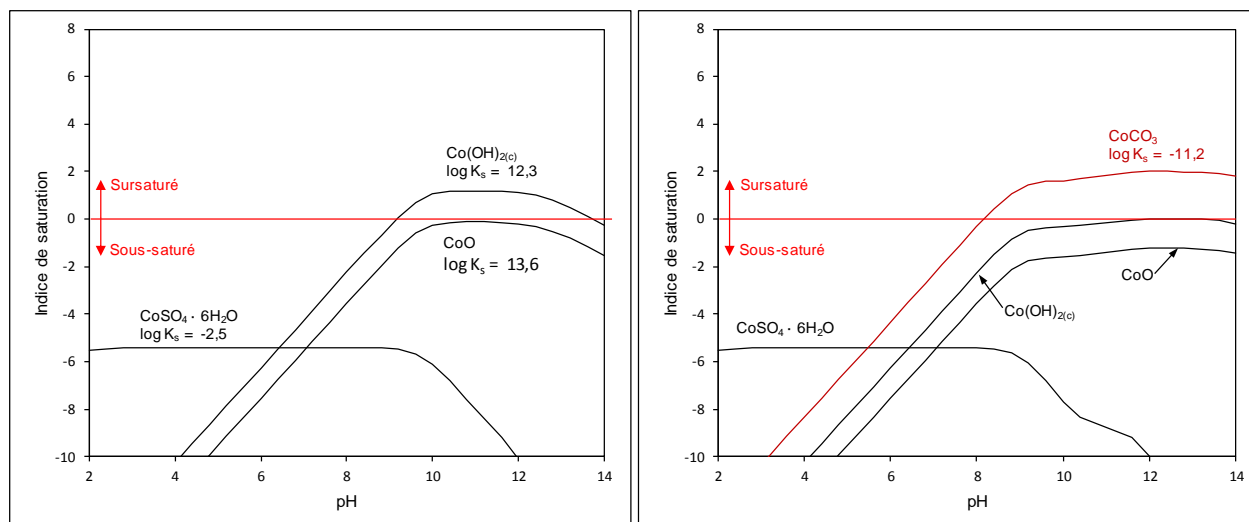


Figure 2.5 : Indices de saturation dans le système CoO–H₂O–SO₄ pour les phases solides possibles contenant du Ni sans contact avec le CO₂ atmosphérique à gauche et avec contact à droite ($c_{Co} = 5,0 \times 10^{-6}$ M; $c_{SO_4} = 2,6 \times 10^{-2}$ M; 25 °C; $p_{CO_2} = -3,5$ pour les résultats à droite)

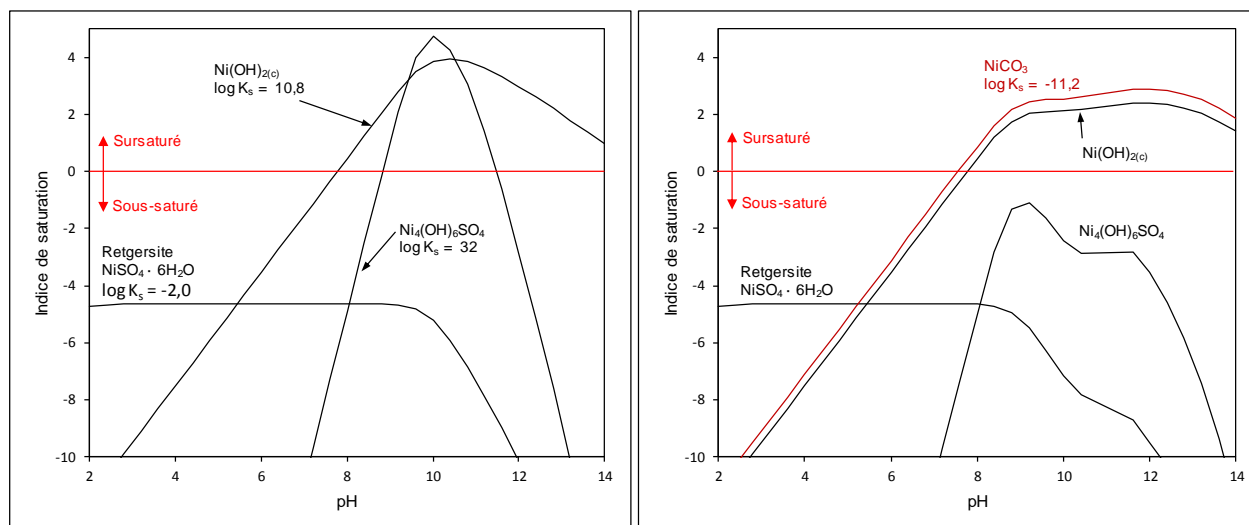


Figure 2.6 : Indices de saturation dans le système NiO–H₂O–SO₄ pour les phases solides possibles contenant du Ni sans contact avec le CO₂ atmosphérique à gauche et avec contact à droite ($c_{Ni} = 8,2 \times 10^{-5}$ M; $c_{SO_4} = 2,6 \times 10^{-2}$ M; 25 °C; $p_{CO_2} = -3,5$ pour les résultats à droite)

Dans les deux cas, en milieu isolé, on observe que les hydroxydes simples sont sursaturés dans la plage de pH correspondant à l'équilibre avec la brucite ce qui est en accord avec le mécanisme d'enlèvement prévu. Toutefois, dans le cas du nickel, l'hydroxy-sulfate $Ni_4(OH)_6SO_4$ pourrait aussi

précipiter dans ces conditions comment le montrent ses valeurs positives d'indice de saturation à des pH entre 8 et 12. Aucune autre phase sulfatée n'est sursaturée.

Lorsque les solutions sont en équilibre avec le CO_2 gazeux, les phases carbonatées sont celles qui le sont plus sursaturées aux pH supérieurs à 7. Dans le cas du cobalt, le CoCO_3 est même la seule qui excède la saturation. Dans le cas du nickel, les indices de saturation du Ni(OH)_2 sont très près de ceux du NiCO_3 et les deux phases pourraient donc précipiter. Aucune phase sulfatée, incluant le $\text{Ni}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, n'atteint la saturation lorsqu'on permet les échanges avec le CO_2 atmosphérique.

Les calculs prédisent donc que la hausse du pH résultant de l'équilibre avec la brucite est favorable à la formation de précipités d'hydroxydes de cobalt et de nickel, spécialement en milieu fermé au CO_2 atmosphérique comme l'eau souterraine à une certaine profondeur en milieu non carbonaté. D'autres précipités comme les sulfates ou les carbonates peuvent aussi se former selon les conditions comme de hautes teneurs en SO_4 ou un équilibre avec le CO_2 .

2.4 Briques réfractaires de graphite-magnésie

Les briques réfractaires de graphite-magnésie (MgO-C) sont utilisées dans l'industrie de l'acier en raison de leur grande résistance à l'oxydation, à la température et au mouillage. Elles servent à revêtir les convertisseurs à l'oxygène (*basic oxygen furnaces*), les fours à arc (*electric arc furnaces*) et les poches d'acier (*steel ladles*). Pour les fabriquer, on se sert de la catégorie la moins réactive et la plus pure de magnésie, soit celle qui est électrofondue et qu'on a chauffée à environ 3 000 °C afin d'atteindre son point d'ébullition et d'obtenir de plus grands cristaux et, en corolaire, la plus petite surface spécifique possible. Le résultat, qui peut être qualifié de périclase, une forme très stable de MgO , doit être de grande pureté. Ces propriétés sont importantes afin que la brique résiste à la pénétration et à la dissolution par le fer et les scories en fusion lors de son utilisation.

L'ajout de carbone dans les briques se fait sous forme de graphite (5 – 15 %), un matériau à faible conductivité thermique qui se dilate peu sous la chaleur, afin d'améliorer la résistance des briques aux chocs thermiques (les températures peuvent atteindre 1 700 °C). Le graphite est aussi retenu puisqu'il s'agit d'une forme de carbone qui résiste très bien à l'oxydation qui, avec la dissolution, est le facteur principal de dégradation des briques en cours d'utilisation. À ces températures élevées, l'oxydation du graphite peut être directe, lorsqu'elle se combine avec l'oxygène ambiant pour former du monoxyde de carbone gazeux, ou indirecte, lorsque le carbone et la magnésie

réagissent avec l'oxygène pour former, en plus du monoxyde de carbone, du magnésium sous forme de vapeur. Pour ces raisons, des quantités mineures d'anti-oxydants tels l'aluminium, le silicium ou le B_4C sont souvent introduits dans la matrice.

Les briques sont formées en pressant à froid les différents composants liés par un agent comme de la résine phénolique. À la fin de leur vie utile, elles ne trouvent pas beaucoup d'usage comme matières résiduelles : elles servent parfois de remblai compte tenu de leur faible risque environnemental, mais ne se démarquent pas des autres matériaux granulaires. De plus, le reconditionnement de ces briques, à l'origine de très haute qualité, ne permet pas de revenir à un matériau ayant les mêmes propriétés. Dans cette thèse, on propose une fin alternative aux briques réfractaires $MgO-C$ en les réutilisant comme matériau alcalin servant à précipiter des métaux lourds dans l'eau souterraine.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : SPENT MgO-CARBON REFRACTORY BRICKS AS A MATERIAL FOR PERMEABLE REACTIVE BARRIERS TO TREAT A NICKEL- AND COBALT-CONTAMINATED GROUNDWATER

Cet article a été publié en ligne en juin 2018 dans la revue Environmental Science and Pollution Research (ESPR).

Authors

Carl de Repentigny¹, Benoît Courcelles¹, and Gérald J. Zagury¹

¹ Department of Civil, Geological and Mining Engineering, École Polytechnique de Montréal. Montreal, Quebec, Canada.

Abstract

Spent magnesite (MgO)-carbon refractory bricks were repurposed as a permeable reactive barrier media to treat a nickel ($5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) - and cobalt ($0.3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)-contaminated groundwater. MgO has been used for decades as a heavy metal precipitating agent as it hydrates and buffers the pH in a range of 8.5-10 associated with the minimum solubility of various divalent metals. The contaminated groundwater site's conditions are typical of contaminated neutral drainage with a pH of 6 as well as high concentrations of iron ($220 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) and sulphates ($2500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Using synthetic contaminated water, batch and small-scale column tests were performed to determine the treatment efficiency and longevity. The increase and stabilization of the pH at 10 observed during the tests is associated with the hydration and dissolution of the MgO and promoted the removal of a significant proportion of the contaminants but also of iron. During the column test, this accumulation of precipitates over time clogged and passivated the MgO resulting in a loss of chemical performance (pH lowering, metals breakthrough) after 210 pore volumes of filtration. Precipitation also affected the hydraulic conductivity values which dropped from $2.3 \cdot 10^{-3}$ to $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ at the end of test. Saturation indices and XRD analyses suggest the precipitates formed are likely composed of goethite as well as iron, cobalt and nickel hydroxides. Recycled MgO-C refractory bricks were demonstrated to be an efficient reactive material for the removal of Co and

Ni but careful considerations should be taken of the potential clogging and passivation phenomena given particular physicochemical conditions.

Keywords

Permeable reactive barriers, magnesium oxide, metal precipitation, contaminated neutral drainage, batch and column tests.

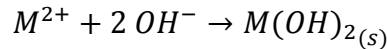
3.1 Introduction

Permeable reactive barriers (PRBs) are a remediation technique that consists of a permeable reactive zone placed in the path of a groundwater contamination plume in order to treat it. Because PRBs do not require active pumping, they are considered as a low-maintenance and sustainable groundwater rehabilitation technique (ITRC 2011; USEPA 2008). However, the high initial installation cost (Obiri-Nyarko et al. 2014) can be a deterrent to implementation and the search for low-cost and efficient reactive materials is important in promoting the use of this passive technology. The reactive media used in a PRB is selected according to the nature of the contaminants and a variety of materials can be used to remove inorganic or organic substances through physicochemical or biological processes (Blowes et al. 2000; Gibert et al. 2003; Zagury et al. 2006). In this paper, we study both the hydraulic and chemical performances of a repurposed industrial residual matter to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater: spent magnesia-carbon refractory bricks.

High content MgO-C refractory bricks are used in steel mills to line both basic oxygen (BOF) and electric arc furnaces (EAF) as well as steel ladles because of their high heat shock resistance, low wettability and good slag resistance (Faghihi-Sani and Yamaguchi 2002). To produce the bricks, high purity magnesia is obtained by the calcination of either mineral magnesite (MgCO_3) or precipitated magnesium hydroxide (Mg(OH)_2) from seawater or natural brines. The reactive properties of the resulting MgO depend on the calcination process (Jin and Al-Tabbaa 2014) with higher temperatures leading to less reactive (less specific surface, higher crystal sizes) magnesia. The main categories are light-burned or caustic-calcined magnesia (700-1000 °C), hard-burned (1000-1400 °C), dead-burned (1400-2000 °C) and fused magnesia (>2800 °C). Dead burnt and fused magnesia are often called periclase, a crystalline variety deemed almost inert to hydration and are thus retained to produce high-quality MgO-C refractory bricks. The mixing with graphite

(10-20 %w) provides increased thermal shock resistance and slag compatibility. Graphite and magnesia are mixed and bonded with a resin before being molded and pressed into bricks. As a reactive media, magnesia has been studied since at least the eighties and proven to be an effective precipitating agent for divalent metals in water including Ni and Co, the contaminants targeted in this work, but also Cd, Cu, Mn, Pb and Zn (Caraballo et al. 2010; Cortina et al. 2003; Courcelles et al. 2011; Macías et al. 2012; Navarro et al. 2006; Oustadakis et al. 2006; Rötting et al. 2008; Rötting et al. 2006; Schiller et al. 1984; Terringo III 1987). The main removal mechanism is hydroxide precipitation and it starts when, in contact with water, magnesia is hydrated to brucite ($Mg(OH)_2$) on its surface (Rocha et al. 2004) which in turn dissolves and buffers the water to a pH of 8.5 – 10 (Cortina et al. 2003). As Figure 3.1 shows, these conditions favour the precipitation of various amphoteric metals as hydroxides. In this context, water is supplied with hydroxide ions OH^- which are then combined with the dissolved divalent metals (M^{2+}) to precipitate as hydroxides, as described in the simplified Eq. 3.1.

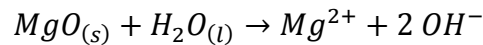
Eq. 3.1



The underlying hydration mechanism was described by Rocha et al. (2004) as a three step process:

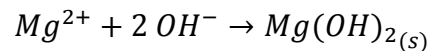
- (i) water adsorbs at the surface and diffuses inside porous MgO particles simultaneously;
- (ii) oxide dissolution occurs within particles (Eq. 3.2), changing porosity with time;

Eq. 3.2



- (iii) creation of supersaturation, nucleation and growth of magnesium hydroxide at the surface of magnesia (Eq. 3.3).

Eq. 3.3



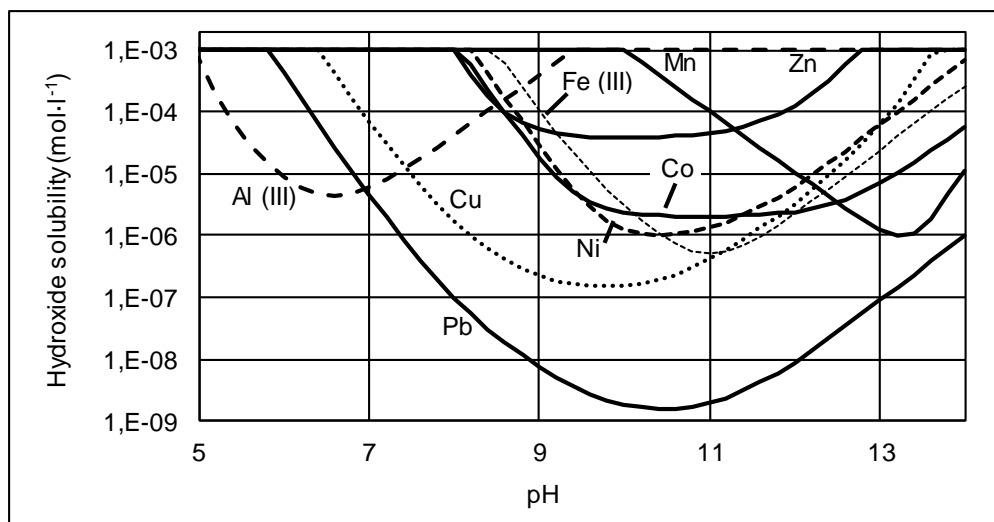


Figure 3.1: Metal hydroxides solubility as a function of pH (calculated using the MINTEQA2 database (Gustafsson 2011), all dissolved metal concentrations are 10^{-3} M without solid phases present)

In consequence, the reactivity of MgO, i.e. the rate at which it is hydrated and replenishes superficial brucite, is directly linked to its specific surface and its quantity of available adsorption sites.

Among the advantages of using magnesite there are: a) its low solubility, b) its pH buffering range and c) its ability to produce more compact and more crystallized heavy metals precipitates as a result of longer reaction times (Schiller et al. 1984; Terringio III 1987). An additional benefit of selecting a residual material such as MgO-C bricks is its low cost. However, one possible drawback of this particular MgO is that it falls within the least reactive category: fused. In previous studies, satisfactory results from column experiments and/or passive treatment have been obtained using low-grade caustic calcined (Caraballo et al. 2010; Cortina et al. 2003; Macías et al. 2012; Rötting et al. 2008; Rötting et al. 2006) and even hard burned magnesite (Navarro et al. 2006) with an argument being made that the lower reactivity makes it a suitable long-term reactive media for PRBs. Nonetheless, it is not known if the high resistance to hydration of the fused magnesite allows it to be an efficient metal precipitating agent in a passive system. For the repurposed bricks, it is likely that the weathering they go through during the steelmaking process (oxidation, dissolution, corrosion) and the subsequent storage, crushing and washing, increase their porosity and specific surface.

The objective of this study is to assess the potential for spent MgO-C refractories to treat a groundwater contaminated with cobalt and nickel by 1) converting the bricks to a granular media suitable for PRBs; 2) conducting a batch test to evaluate the necessary time to attain chemical equilibrium and the contaminant removal potential, and; 3) carrying out a column test to assess treatment performance under continuous flow conditions.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Reactive material

The MgO-C refractory bricks were provided by the steelmaking facility of ArcelorMittal in Contrecoeur, Québec (Canada). To be suitable for a PRB, the media must have a good hydraulic conductivity as to avoid disturbing the local groundwater flow and provoking the bypass of the barrier by the contaminant plume. To this end, after trimming to remove any cement or metal/slag residue, the bricks were crushed to <10 mm and washed with tap water to remove excess fines and graphite. The particle-size distribution curve of the final media is shown in Figure 3.2.

A semi-quantitative analysis method combining X-ray diffractometry (XRD: Bruker, model AXS D8 Advance) and acid digestion was used to determine the mineral contents of the product. The results show a high percentage (weight/weight) of periclase (MgO: 91.78%) with a small fraction of corundum (α -Al₂O₃: 5.42%). Trace components include magnesia (Mg(OH)₂: 0.99%), calcite (CaCO₃: 0.36%) and halite (NaCl: 0.67%). The residual graphite percentage was determined at 0.6%. The specific surface was measured at 8.83 m²·g⁻¹ via N₂ sorption (Quantachrome, model Autosorb-1) using the Brunauer, Emmett and Teller (BET) method. Finally, the water displacement method was employed to evaluate the solids density at 3.15 g·cm⁻³.

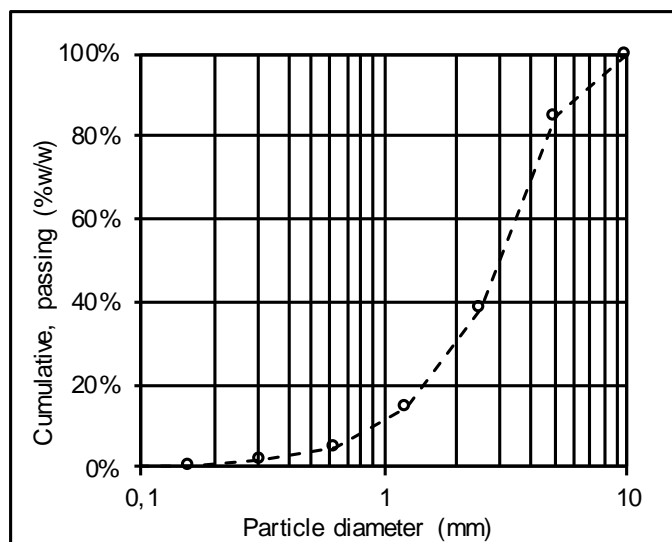


Figure 3.2: Particle-size distribution of the reactive material used in the study

3.2.2 Buffering capacity test

As the intended effect of the reactive media is to raise the pH of the contaminated groundwater, a buffering capacity test was performed. This task was accomplished by putting into contact ten 5 g dried samples with 10 ml of nitric acid solutions of increasing strengths (0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 2.1, 2.5 and 3 M) as per the protocol of Zagury et al. (1997). The mixing occurred in polypropylene centrifuge tubes using a wrist-action shaker. The pH of the supernatant was measured after 24 and 48 h ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) with a Thermo Scientific single-junction Ag/AgCl electrode. Measurements were precise to ± 0.01 pH units. The 24 h measurement was retained as the final pH value for a particular sample if the difference between the two readings was no more than 0.03; otherwise, the 48 h measurement was retained.

3.2.3 Batch test

Batch tests were carried out to establish metal removal kinetics and the maximum contaminant-removal capacity of the reactive media. The contaminated groundwater quality data originates from a site located in the vicinity of a tailings storage area in central Canada where historical nickel mining operations impacted the site's groundwater resulting in a slightly acidic ($\text{pH} = 6$) groundwater contaminated with cobalt (0.3 ppm) and nickel (5 ppm). Moderate concentrations of sulphates (2500 ppm) and iron (200 ppm) are also present. These conditions are typical of a contaminated neutral drainage (CND) resulting from mining activities (Calugaru et al. 2016, 2018).

The synthetic water used in the experiments was prepared using tap water in which various salts were dissolved to recreate the average concentrations observed at the site. To prepare the water, the initial pH was lowered to below 4 (a conservative condition) to prevent ferrous iron oxidation/precipitation under the laboratory aerobic conditions. The characteristics of the synthetic water and the average site's groundwater, along with the salts used, are shown in Table 3.1.

Table 3.1: Comparison of the synthetic water composition with the site's average groundwater quality. All concentrations in $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ except for cobalt ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) and total alkalinity ($\text{mg eq. CaCO}_3\cdot\text{l}^{-1}$)

Parameter	On-site conditions n = 7 (average \pm st. dev.)	Synthetic water	Salt used
Ca	364 \pm 82	364	$\text{CaCl}_2\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Mg	154 \pm 24	154	$\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Fe	219 \pm 57	209 - 229	$\text{FeSO}_4\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Mn	12.8 \pm 2.0	12.8	$\text{MnCl}_2\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Ni	4.76 \pm 0.72	4.76	$\text{NiSO}_4\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Co	294 \pm 45	294	$\text{CoCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
SO_4^{2-}	2490 \pm 670	2490	Na_2SO_4
Total alkalinity (pH=4.5)	31.6 \pm 20	0	-
pH	6.04 \pm 0.18	3.4 - 3.8	-

To carry out the test, 250 ml of synthetic water was added to 50 g of dried MgO sample in 500 ml Erlenmeyer flasks. One sacrificial flask was prepared for each sampling time step to preserve the water to reactive mass ratio. They were then agitated at $24 \pm 1^\circ\text{C}$ at 300 rpm using a Thermo Scientific MaxQ 2000 benchtop orbital shaker to allow maximum contact between the phases. Sampling intervals were set at 0.5, 1, 2, 15, 30, 60, 120, 240, 1440 and 2880 minutes. Measurements of ORP (Cole-Parmer Ag/AgCl electrode, 4 M KCl reference solution) and pH were also taken throughout the test.

Each sample was filtered (0.45 μm) before being tested and samples intended for metal analysis were acidified with nitric acid (ACS Plus grade, 15.8 N) to prevent precipitation. The nickel, cobalt, calcium and magnesium concentrations were measured using atomic absorption spectroscopy (AAS; PerkinElmer AAnalyst 200) with method detection limits (MDLs) of $0.01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ for each parameter. A LaMotte SMART® spectrophotometer (quartz halogen lamp, 350-1000 nm wavelength, 5 nm spectral bandwidth) was used to determine the contents in total iron

(colorimetric: method 3668-SC) with a MDL of $0.04 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. When samples exceeded the upper limit of the method ($4.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), they were diluted up to 1:100 with deionized water ($18.2 \text{ M}\Omega$) and the sample detection limit (SDL) increased to $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ as a result. The spectrophotometer was also used to analyze sulphates (turbidity: method 3665-SC) with a MDL of $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and a 1:40 dilution of the samples resulting in a SDL of $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Finally, the final total alkalinity value (endpoint pH 4.5) was determined using sulfuric acid titration (LaMotte 4533-DR; MDL $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ eq. CaCO}_3$).

3.2.4 Column test

To observe the efficiency of the treatment under filtration conditions, as well as to assess the longevity of the material, a small column test was carried out. To this end, a 25 mm-inside diameter acrylic column was filled with crushed magnesite packed between two silica gravel (3 - 6 mm) beds. The reactive media had a height of 16.5 cm and extended beyond two piezometers that were installed 10 cm apart along the column to monitor the hydraulic head loss variations due to clogging by precipitates. The MgO volume in the column was calculated at 48 cm^3 using the total dry mass and solids density. Using the total volume occupied by the reactive media, the initial pore volume was 36 cm^3 and the porosity value was 0.43.

Synthetic contaminated water was fed at the bottom of the column using a peristaltic pump. The inflow was adjusted to $4.6 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ (130 min of contact time with initial porosity) and lowered to $3.1 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ (195 min contact time) during the test to extend the life span of the reactive material. The saturated hydraulic conductivity was calculated using Darcy's law by temporarily slightly increasing the inflow to obtain observable head losses. The flow was raised for approximately 2 min for each hydraulic conductivity measurement. The total volume of water circulated to make these measurements amounted to 210 ml for the whole column test. This volume corresponds to 1.5% of the total filtered volume and is thus considered to have had no significant effect.

To evaluate the removal efficiency, inlet and outlet pH were measured periodically. The inlet pH was observed to decrease slightly (3.8 to 3.4) over the duration of the experiment, probably due to partial oxidation of ferrous iron under aerobic conditions. However, iron concentrations remained relatively stable. Outlet samples were also collected and analyzed for total iron, cobalt and nickel concentrations as well as for calcium and total hardness. Total and calcium hardness values were obtained via EDTA titration using the LaMotte 4824-DR method (MDL $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ eq. CaCO}_3$). When the total divalent metals (Ni, Co, Fe, Mn) concentration was low enough ($<10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) to

avoid interferences, colorimetry was used to determine the concentrations of cobalt (LaMotte method 4851, MDL 0.02 mg·l⁻¹) and nickel (LaMotte 3663-SC, MDL 0.06 mg·l⁻¹). Otherwise, Ni and Co concentrations were determined with AAS.

After the test, dried samples of reactive material from the column, along with raw samples, were submitted to imagery and elemental mapping using a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM: JEOL, model JSM-7610F) and X-ray diffractometry (XRD: X'Pert, model X'PERT) to visualize and identify the precipitates formed on the magnesia grains' surface.

3.3 Results and discussion

3.3.1 Buffering capacity

The buffering capacity results are presented in Figure 3.3 with the final pH values plotted as a function of the added acid per mass of dried sample. With no added acid, the natural pH of the media was of 10.7 pointing to equilibrium with magnesium hydroxide. The very gradual decline in the curve down to pH 8 has been observed in acid neutralizing tests for other magnesia-bearing materials and is linked to the good buffering capacity of MgO in the high pH range (Chimenos et al. 2003; del Valle-Zermeño et al. 2015). The subsequent inflexion is indicative of the exhaustion of readily-available brucite and the lack of plateau at pH < 7 reflects the quasi-absence of neutralizing carbonate phases in the reactive media. Indeed, the inflexion point between 400 and 500 cmol H₃O⁺·kg⁻¹ is similar to what was obtained by del Valle-Zermeño et al. (2015) for a low-carbonate, caustic magnesia material.

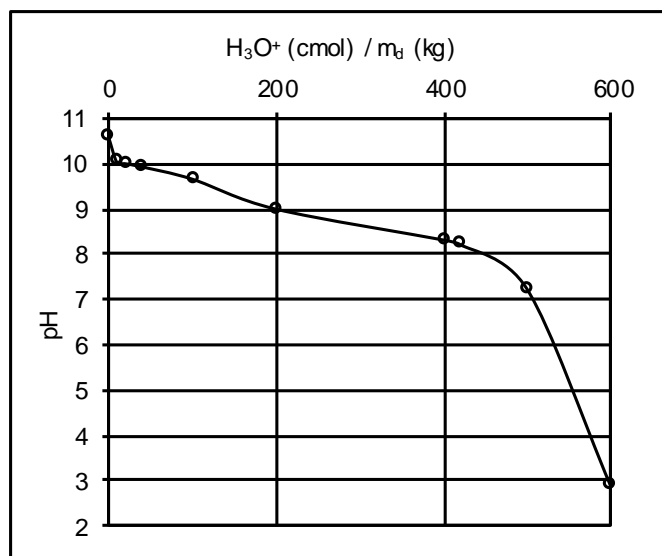


Figure 3.3: Buffering capacity curve for the reactive media (final pH vs cmol H_3O^+ per kg of dry sample)

3.3.2 Batch test

Figure 3.4 shows the evolution of the monitored parameters during the batch test. Additionally, the final total alkalinity value ($pH = 4.5$) was measured at $56 \text{ mg CaCO}_3 \cdot l^{-1}$. Saturation indices at equilibrium were calculated to identify the possible precipitates created under the observed conditions. These calculations were performed using the Visual MINTEQ interface software (Gustafsson 2011) in conjunction with the included thermodynamic database.

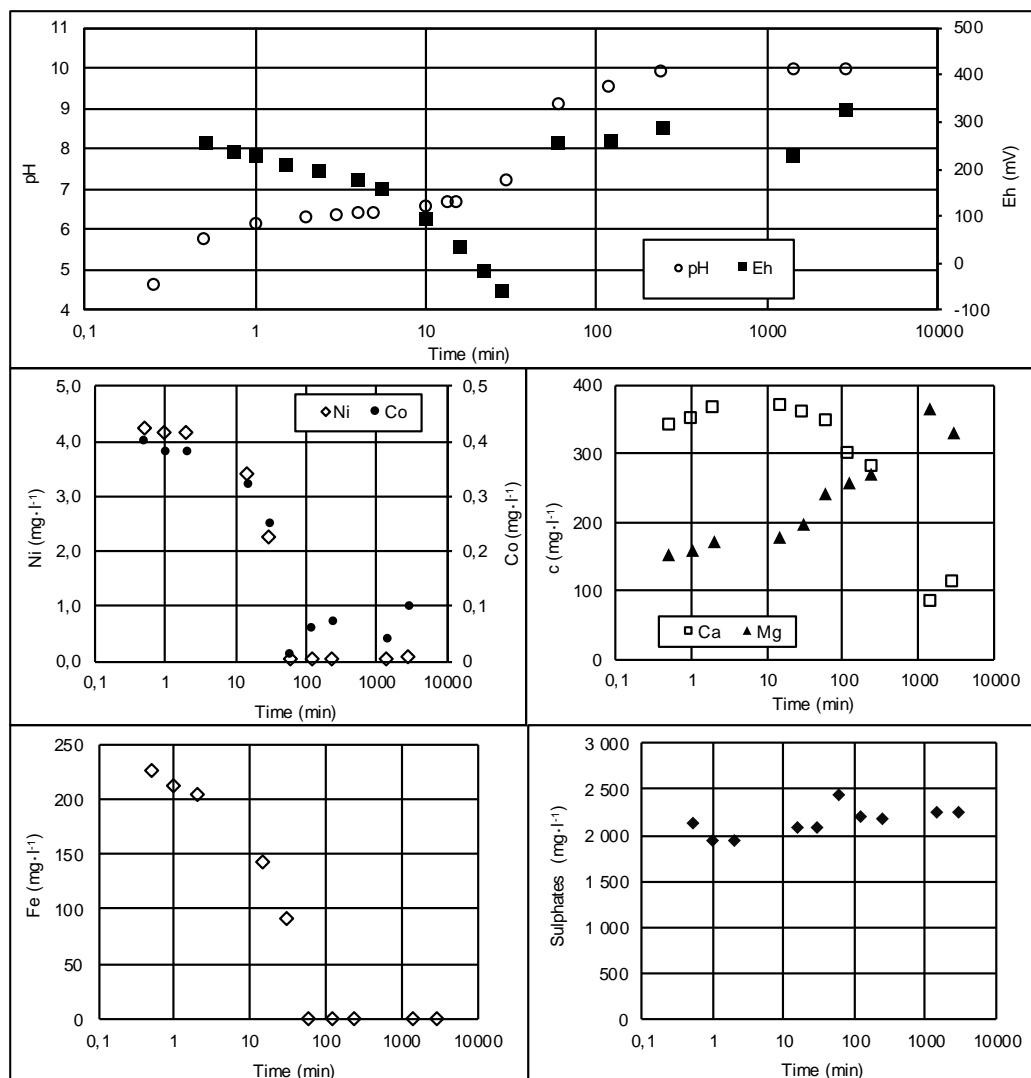


Figure 3.4: Results for the monitored parameters during the batch test (values at $t = 0$ for parameters: $Ni_0=4.76 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $Co_0=294 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $Ca_0=909 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{l}^{-1}$, $Mg_0=634 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{l}^{-1}$, $Fe_0=219 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $Sulphates_0=2490 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $pH_0=3.80$, $E_{h,0}=+431 \text{ mV}$)

The results show chemical equilibrium has generally been reached between 480 and 1440 min of contact. This phenomenon is apparent with pH measurements increasing from 3.8 and stabilizing around 10. This end value, along with the rising of dissolved magnesium concentrations, is indicative of the dissolution of magnesium hydroxide as the pH-controlling phenomenon. This claim is supported by the calculated saturation indices which exhibit a value of 0.63 for brucite compared with -4.1 for periclase (MgO) or -6.1 for portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

The E_h was initially at +421 mV and dropped to -58 mV after 28 minutes. This phenomenon is associated with the gradual depletion of dissolved oxygen as the rise in pH promotes the oxidation

of ferrous iron. With virtually all iron oxidized and precipitated at this point, atmospheric oxygen starts to dissolve again and rises the E_h to +325 mV at the end of the batch test.

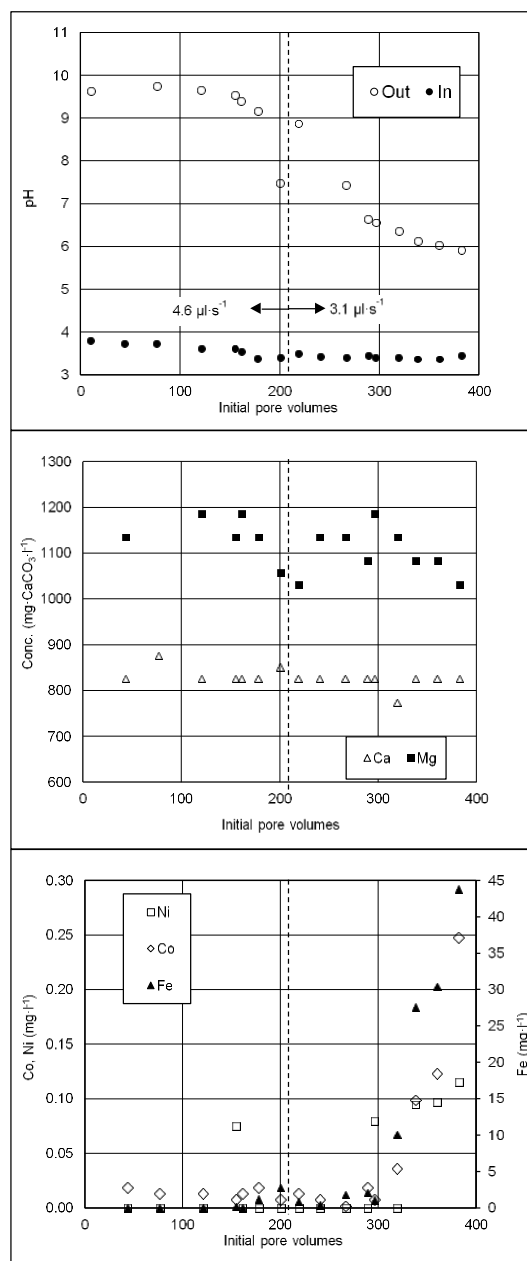
For nickel and cobalt, the solution appears to be near equilibrium with the hydroxide precipitates $Ni(OH)_2$ (SI -0.19) and $Co(OH)_2$ (-0.25) as is expected by the divalent metal removal mechanism described in the introduction. Also, the rise in pH accelerated the oxidation of Fe(II) to Fe(III) which subsequently almost completely precipitated. Oversaturated indices point to a mixture of ferric oxides and oxi-hydroxides with goethite (α -FeOOH, SI 4.8) being identified by the XRD analysis as the iron precipitate (see Section 3.3). Similarly, to nickel and cobalt, it is also possible that ferrous iron precipitated as the hydroxide ferrihydrite ($Fe(OH)_3$, SI 2.1) but that it could not be detected by XRD because of its amorphous nature.

Several carbonate minerals also exhibit saturation indices nearing or exceeding saturation. For magnesium carbonate phases, magnesite $MgCO_3$ (SI 0.63) and artinite $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3 H_2O$ (SI 1.0) are over-saturated but they are not likely to have precipitated as the under-saturated nesquehonite $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ (SI -2.2) is the only phase predicted to precipitate at room temperature and atmospheric pressure (Davies and Bubela 1973; Hächchen et al. 2008). For calcium, calcite (SI 1.24) is the only likely $CaCO_3$ polymorph to have precipitated as aragonite is not formed under laboratory conditions (Kojima et al. 1992; Wray and Daniels 1957).

According to the calculations, sulphates are not predicted to precipitate as no SO_4 -bearing phases had saturation indices near or above saturation. The concentration variation between 2000 and 2500 ppm may be partly explained by the precision of the analytical method, with samples being diluted to 1:40 to carry out the test.

3.3.3 Column test

The column test was carried out over seven weeks and the chemical parameters results for the



treated water are presented in

Figure 3.5. Filtration volumes have been calculated according to the initial reactive media porosity, i.e. before the partial clogging due to precipitates. The inflow was initially set to $4.6 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ (130 min contact time) and the outlet pH was measured at around 9.8, indicating equilibrium with brucite. Under these conditions, iron, cobalt and nickel were considerably retained within the column as exiting concentrations were below or slightly above the detection limits. Given the site's

conditions, these results respect Ontario's groundwater quality standards (MOE 2011) for both nickel ($0.390 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) and cobalt ($0.052 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). This performance was maintained for 126 pore volumes after which the pH values started declining to reach 7.5 at 210 pv. This decrease in buffering power was accompanied by a small iron breakthrough ($\sim 3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) and, predictively, a decline in magnesium concentrations.

After 210 pv, to extend the longevity of the column, the inflow was lowered at $3.1 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ to increase the contact time from 130 to 195 min. Subsequently, the pH rose to 8.9 but could not be maintained. This loss of chemical performance was apparent during the subsequent decline in pH values accompanied by a significant rise in outlet metals' concentrations until the test was stopped at 399 pv.

Although reduced contact time caused by partial clogging of the column by precipitates (described below) may be a contributing factor in limiting the durability of the reactive media, it is arguably not the most relevant one given the fact that the buffering capacity of the filter could not be restored after significantly lowering the inflow rate. Rather, the loss of efficiency may have been caused by the passivation of the MgO grains by iron precipitates which has been observed to abruptly reduce the magnesia neutralizing capacity (Rötting et al. 2006). Other lifetime-limiting factors include the less-reactive nature of our fused magnesia and the coarser texture (compared with $<5 \text{ mm}$ for Courcelles et al. (2011) or $2\text{-}4 \text{ mm}$ for Rötting et al. (2006)). Indeed, the size of the grains was noted to have a significant effect on the MgO reactivity by Rötting et al. (2008).

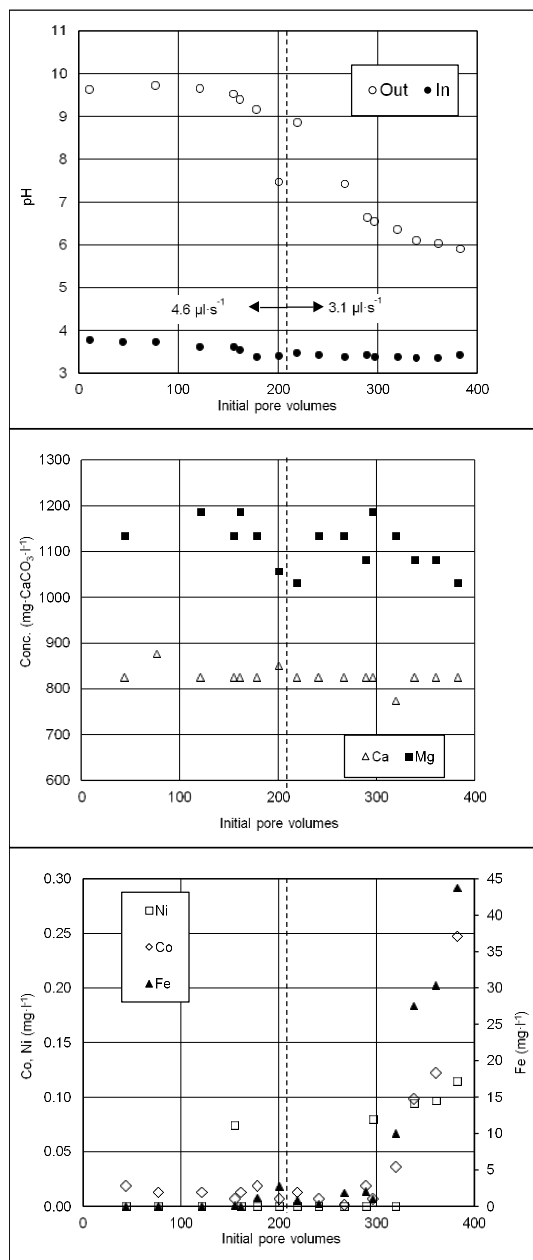


Figure 3.5: Evolution of the chemical parameters for the outlet water during the column test

Regarding passivation, the coating of the media grains by precipitates is apparent when comparing SEM-FEG electron imagery for raw (Figure 3.6a) and post-treatment samples (Figure 3.6b). The elemental mapping on Figure 3.6b and other column samples exhibits a general dominant presence of iron on the surface of the grains. Analyzing Fe-rich zones, such as the covered particle on the lower left side on Figure 3.6b, reveals that it is combined mainly with O. XRD analyses (see Figure 3.7 for results) identified goethite α -FeO(OH) as the iron precipitate but hydroxide precipitates

such as ferrihydrites are also likely to be present as described in the previous section. Cobalt and nickel are also observed, but their presence is scattered and much less important than that of iron, due to their relatively low concentration in the inlet water. No heavy metal (Co, Ni, Mn) precipitates were identified in the XRD results, also probably due to the overwhelming presence of iron. The dark shards observed in the middle of Figure 3.6b are rich in C and are presumed to be graphite. This supposition is also supported by their smooth surface bearing no precipitates, a result of their low-specific surface and non-wetting properties. This highlights the importance of eliminating as much graphite as possible when preparing the material to improve reactivity.

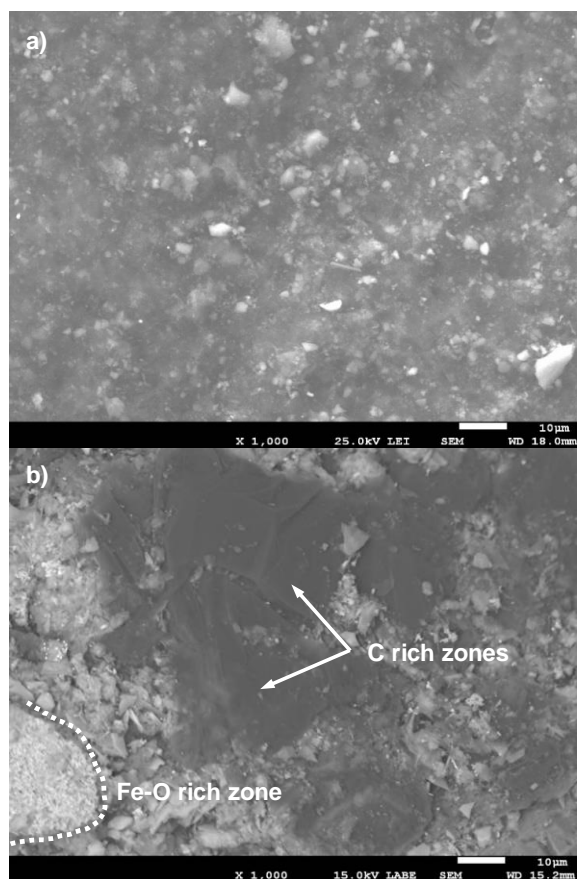


Figure 3.6: SEM-FEG electron imagery comparison of pre- (a) and post-treatment (b) magnesia grains

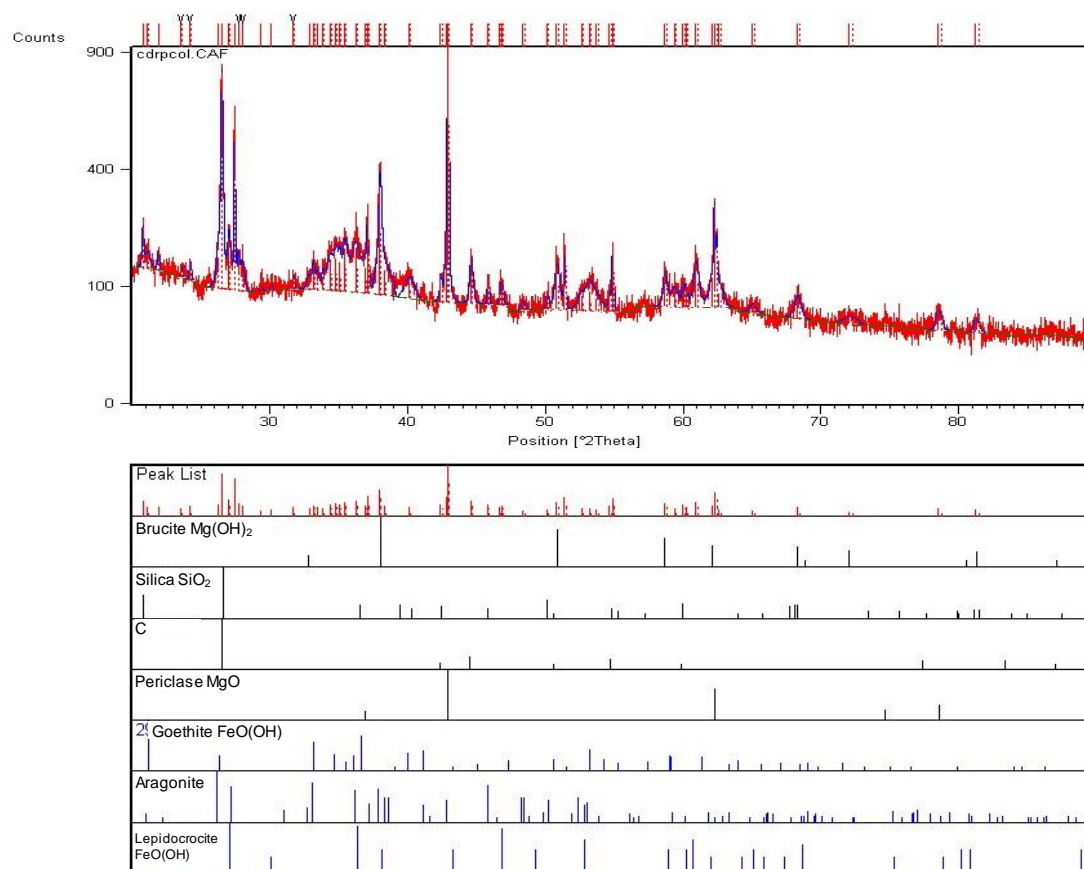


Figure 3.7: XRD results of post-treatment MgO

Needle-shaped crystals rich in Ca, C and O were also observed (Figure 3.8), although sparsely. They are inferred CaCO_3 phases from their elemental composition but no confirmation of their presence could be obtained from the XRD analyses. However, contrary to the batch test where atmospheric CO_2 is available to dissolve and increase alkalinity in the water as reactions with the MgO are taking place, calcite is not expected to precipitate within the sealed column. As observed by Courcelles et al. (2011), high pH values of 11.5 to 12 are necessary to promote calcite precipitation within magnesium oxide columns where the inorganic carbon in the water is provided by the initial contact with CO_2 outside the column but prevented from increasing in the isolated column. In their work, calcite would precipitate as long as available hydrated lime (Ca(OH)_2), a common impurity in MgO, dissolved and raised the pH to such values. When the hydrated lime was exhausted, brucite became the buffering phase (pH ~10) and no further clogging was observed. Since lower pH values were observed in this study and given their sparsity, the observed CaCO_3

crystals could be the result of the MgO samples' exposure to atmosphere and subsequent drying following the column test.

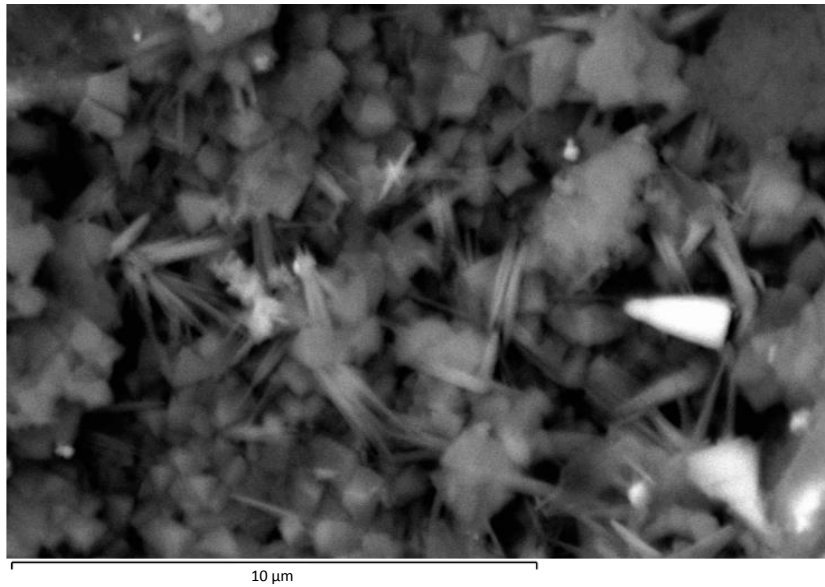


Figure 3.8: SEM-FEG electron imagery of a post-treatment MgO grain exhibiting calcium carbonate precipitates

The saturated hydraulic conductivity (K_{sat}) values calculated from the head losses measurements taken during the column test are presented in Figure 3.9. The initial K_{sat} was measured at $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and lowered rapidly at the beginning of the test to reach $4.8 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ after 77 pv. It then declined very gradually to $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ at the end of the test. This type of variation in MgO filters was observed by Courcelles et al. (2011) and further studied in de Repentigny and Courcelles (2014). This evolution in K_{sat} values could be explained by the “floating-sphere model” introduced by Bildstein (1998) where a given amount of particles are generated in the interstitial water and their radii increased as more precipitates are generated. It implicates that the variation of surface area for the precipitates was greater at the beginning of the test given a constant rate of precipitation, i.e. that smaller spheres have higher surface area-to-volume ratios.

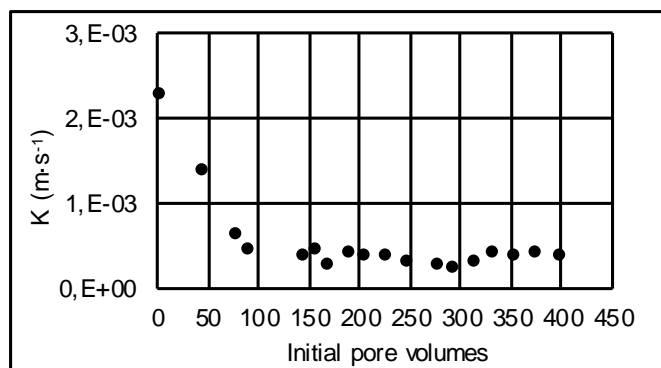


Figure 3.9: Evolution of the hydraulic conductivity of the reactive material during the column test

3.4 Conclusion

The granular media prepared from spent MgO-C refractory bricks has proven to be an efficient precipitating agent for nickel and cobalt in a synthetic contaminated groundwater with significant removal rates for both contaminants. While it was efficient under filtration conditions for several hundred pore volumes, its lifetime was shortened by grain passivation associated with high iron content. To enhance the durability, the size of the grains could be reduced to increase reactivity and specific surface thus retarding passivation. This coarser texture however carries a higher risk of media clogging which can lead to groundwater bypassing the permeable barrier, especially for sites with highly permeable soils. Based on the Ni and Co removal efficiency demonstrated in this work, the repurposed MgO-C refractory bricks appears as a promising choice to treat such waters given its cost, environmental benefit and removal capacity.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Quebec Fonds de Recherche Nature et Technologies, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and BluMetric Environmental Inc. for supporting this research.

3.5 References

Bildstein, O. (1998). *Modélisation géochimique des interactions eau-gaz-roche Application a la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques*. (Doctoral thesis), Université de Strasbourg 1 (in French), Strasbourg, France.

- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, C. W. T., Bennett, T. A., & Puls, R. W. (2000). Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of contaminant hydrology*, 45(1), 123-137.
- Calugaru, I. L., Neculita, C. M., Genty, T., Bussière, B., & Potvin, R. (2016). Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *Journal of hazardous materials*, 310(Supplement C), 48-55.
- Calugaru, I. L., Neculita, C. M., Genty, T., & Zagury, G. J. (2018). Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *Journal of Environmental Management*, 212, 142-159.
- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., & Silva, V. (2010). Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *Journal of hazardous materials*, 181(1), 923-930.
- Chimenos, J., Fernandez, A., Villalba, G., Segarra, M., Urruticoechea, A., Artaza, B., & Espiell, F. (2003). Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. *Water research*, 37(7), 1601-1607.
- Cortina, J.-L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J., & Ayora, C. (2003). Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: Evidence from column experiments. *Environmental science & technology*, 37(9), 1971-1977.
- Courcelles, B., Modaressi-Farahmand-Razavi, A., Gouvenot, D., & Esnault-Filet, A. (2011). Influence of Precipitates on Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barrier Filters. *International Journal of Geomechanics*, 11(2), 142-151.
- Davies, P. J., & Bubela, B. (1973). The transformation of nesquehonite into hydromagnesite. *Chemical Geology*, 12(4), 289-300.
- de Repentigny, C., & Courcelles, B. (2014). A simplified model to predict clogging of reactive barriers. *Environmental Geotechnics*, 3(3), 166-177.
- del Valle-Zermeño, R., Giró-Paloma, J., Formosa, J., & Chimenos, J. (2015). Low-grade magnesium oxide by-products for environmental solutions: Characterization and geochemical performance. *Journal of Geochemical Exploration*, 152, 134-144.

- Faghihi-Sani, M.-A., & Yamaguchi, A. (2002). Oxidation kinetics of MgO–C refractory bricks. *Ceramics International*, 28(8), 835-839.
- Gibert, O., de Pablo, J., Luis Cortina, J., & Ayora, C. (2003). Evaluation of municipal compost/limestone/iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in-situ acid mine drainage treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78(5), 489-496.
- Gustafsson, J. (2011). Visual MINTEQ ver. 3.0. *KTH Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden. Based on de Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac KJ, MINTEQA2 ver. 4, 1991.*
- Hänchen, M., Prigiobbe, V., Baciocchi, R., & Mazzotti, M. (2008). Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science*, 63(4), 1012-1028.
- ITRC. (2011). *Permeable Reactive Barrier: Technology Update (PRB-5)*. Washington, D.C.:
- Jin, F., & Al-Tabbaa, A. (2014). Characterisation of different commercial reactive magnesia. *Advances in Cement Research*, 26(2), 101-113.
- Kojima, Y., Sadotomo, A., Yasue, T., & Arai, Y. (1992). Control of crystal shape and modification of calcium carbonate prepared by precipitation from calcium hydrogencarbonate solution. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 100(1165), 1145-1153.
- Macías, F., Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Pérez-López, R., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2012). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of the total environment*, 433, 323-330.
- MOE. (2011). *Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act. Table 9 - Generic Site Condition Standards for Use within 30 m of a Water Body in a Non-Potable Ground Water Condition.*
- Navarro, A., Chimenos, J. M., Muntaner, D., & Fernandez, A. I. (2006). Permeable Reactive Barriers for the Removal of Heavy Metals: Lab-Scale Experiments with Low-Grade Magnesium Oxide. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 26(4), 142-152.

- Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, S. J., & Malina, G. (2014). An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*, *111*, 243-259.
- Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S., & Tsakiridis, P. E. (2006). Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent. *Minerals Engineering*, *19*(11), 1204-1211.
- Rocha, S. D., Mansur, M. B., & Ciminelli, V. S. (2004). Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *79*(8), 816-821.
- Rötting, T. S., Ayora, C., & Carrera, J. (2008). Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using caustic magnesia (MgO): Particle size effects. *Environmental science & technology*, *42*(24), 9370-9377.
- Rötting, T. S., Cama, J., Ayora, C., Cortina, J.-L., & De Pablo, J. (2006). Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: Column experiments. *Environmental science & technology*, *40*(20), 6438-6443.
- Schiller, J. E., Tallman, D. N., & Khalafalla, S. E. (1984). Mineral processing water treatment using magnesium oxide. *Environmental progress*, *3*(2), 136-141.
- Terringo III, J. (1987). Magnesium Hydroxide Reduces Sludge/Improves Filtering. *Pollution Engineering*, *19*, 78-83.
- USEPA. (2008). *Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites* (EPA 542-R-08-002).
- Wray, J. L., & Daniels, F. (1957). Precipitation of calcite and aragonite. *Journal of the American Chemical Society*, *79*(9), 2031-2034.
- Zagury, G. J., Colombano, S. M., Narasiah, K. S., & Ballivy, G. (1997). Neutralization of Acid Mine Tailings by Addition of Alkaline Sludges from Pulp and Paper Industry. *Environmental technology*, *18*(10), 959-973.
- Zagury, G. J., Kulnieks, V. I., & Neculita, C. M. (2006). Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere*, *64*(6), 944-954.

CHAPITRE 4 ARTICLE 2 : CENTRIPETAL FILTRATION OF GROUNDWATER TO IMPROVE THE LIFETIME OF A MgO RECYCLED REFRACTORY FILTER: OBSERVATIONS AND TECHNICAL CHALLENGES

Cet article a été soumis à la revue Environmental Science and Pollution Research (ESPR) en octobre 2018.

Authors

Carl de Repentigny¹, Benoît Courcelles¹, and Gérald J. Zagury¹

¹ Department of Civil, Geological and Mining Engineering, École Polytechnique de Montréal. Montreal, Quebec, Canada.

Abstract

In the context of improving permeable reactive barriers (PRB) filters, an axial and a centripetal column tests were performed to compare their evolution in terms of chemical and hydraulic performances. For both tests, the MgO reactive media, made of crushed (<10 mm) spent MgO-C refractory bricks was used to treat water contaminated with Co and Ni by raising the pH and promoting hydroxide precipitation. As opposed to the traditional cylindrical axial configuration, the centripetal column consists of an annulus of reactive media through which the water flows from the outer radius, towards the inner radius. Under similar conditions (total reactive mass, porosity), the centripetal column is expected to delay the breakthrough of contaminants because of its higher cross-section and lower flow speeds at the entrance of the media. However, as we found in this study, the design of a granular radial filter poses several technical problems. Indeed, a breakthrough of the contaminants, accompanied by a decline in pH, was observed much sooner in the centripetal (100 pv) than in the axial (375 pv) filter. This lower performance was deemed to be due to a hydraulic shortcut and was supported by the results of a tracer test (average renewal volume much lower (199 ml) than the theoretical one (7 530 ml)) as well as the observation of preferential

clogging upon dismounting the radial filter. While the design of a filter that induces a purely radial flow still poses a technical challenge, this study contributes to advance the knowledge for centripetal radial filtration of groundwater in PRBs.

Keywords

Permeable reactive barriers, magnesium oxide, metals precipitation, radial filtration, groundwater

4.1 Introduction

Permeable reactive barriers (PRBs) are a passive method for the treatment of contaminated groundwater which consist of an underground reactive zone placed in the path of a contamination plume. They are considered as a sustainable technique as they take advantage of the natural gradient, require no active pumping and low maintenance (ITRC 2011; USEPA 2008). The reactive media is selected according to the nature of the contaminants and a variety of materials can be used to remove inorganic or organic substances through physicochemical or biological processes. Two main configurations exist for PRBs: (1) continuous permeable walls, consisting solely of reactive zones, and (2) funnel-and-gate systems consisting of impermeable underground walls directing the groundwater towards one or many reactive zones. The present work focuses on this last configuration as it provides a better monitoring and (re)placement of reactive materials. However, the limited quantity of reactive materials and the small cross-sectional area in the columns render the technology more susceptible to clogging, particularly at the entrance of the reactive zone. This blockage can influence the upstream groundwater flow and the associated contaminant plume and, eventually, lead to the bypass of the PRB.

This study aims to lengthen the lifetime of the reactive material by testing a centripetal radial flow in column reactive filters. The radial flow differs from the usual vertical axial flow in columns as the water moves perpendicularly to gravity and the cross-sectional area to flow varies with time. The radial flow is well-known in hydrogeology; the main example being the groundwater flow to a pumping well. As for filters, the use of the radial configuration has often been an advantageous alternative to axial columns in the field of chromatography, taking advantage of the flow parallel to gravity to minimize the squeezing of compressible reactive media, such as agarose beads (e.g. Demirci et al. 2012; Gustavsson and Larsson 2001; Tsaor and Shallcross 1997). In the case of a

PRB, the radial flow setting must rather be able to mitigate the lifetime-limiting factors cited above, i.e. clogging and passivation by precipitates.

In a permeable reactive barrier context, the centripetal configuration, i.e. where the water moves through a reactive annulus inwards as opposed to outwards in a centrifugal setting, was initially studied by Courcelles (2012) for its theoretical advantages. It was found that due to the greater cross-section area at the entrance of the reactive media, a greater contact time is beneficial when reaction kinetics are involved in the removal of contaminants. Also, the radial flow generates fewer head losses in the filter and facilitates the groundwater flow through the PRB in a funnel-and-gate setting. However, the evolution of hydraulic conductivity following clogging in the radial filter, one of the subject of this paper, was not studied.

For the reactive material, this paper focuses on the use of an industrial byproduct, used MgO-C refractory bricks obtained from the Arcelor Mittal steelmaking facility in Contrecoeur, Canada. MgO-C refractory bricks are typically used to line furnaces and steel ladles because of their high heat resistance and low wettability. Their lifetime is limited by the oxidation, dissolution and corrosion occurring during the steelmaking process.

In a previous work (de Repentigny et al. 2018), it was observed that the repurposed refractory bricks could initially remove virtually all the cobalt and nickel from water by precipitating them as hydroxides. The longevity of the material under filtration conditions in a cylindrical column was however limited by two main factors: 1) the clogging of the pores mainly by calcite and iron precipitates resulting in hydraulic conductivity loss and a reduced contact time and; 2) the passivation of the MgO by the same precipitates, reducing its available surface to dissolve and buffer the water.

The present study's objective is to test, through column experiments, the efficiency of the centripetal radial flow to delay the clogging and passivation phenomena. The axial and radial configurations were compared in laboratory conditions.

4.2 Materials and methods

In order to assess the advantage of the radial configuration, the quantity of reactive media, outer dimensions and inlet water quality were similar in both the axial and centripetal radial filters. The variables describing the geometry of both configurations are presented in Figure 4.1.

To take advantage of the new configuration, the flow would have to be perfectly radial with no vertical component for the whole mass of reactive media to contribute to the contaminant removal process. For a filter passively fed from the bottom as in the case of PRBs, the hydraulic charge must be as evenly distributed as possible on the whole height of the filter to avoid preferential flow paths.

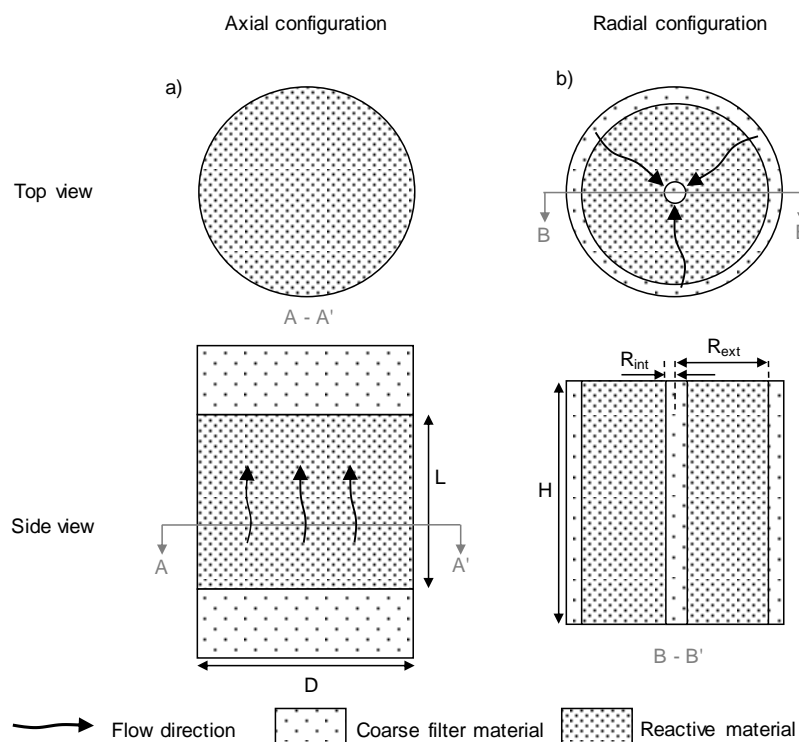


Figure 4.1: Geometries of the axial (a) and radial (b) configurations

4.2.1 Reactive media

The characterization of the repurposed MgO-C refractory bricks, and the treatment efficiency were reported in de Repentigny et al. (2018). The properties of magnesium oxide (or magnesia) as a buffering agent to precipitate heavy metals (Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, Ni, Co) have been well studied and its efficiency demonstrated (Caraballo et al. 2010; Cortina et al. 2003; Courcelles et al. 2011; Macías et al. 2012; Navarro et al. 2006; Oustadakis et al. 2006; Rötting et al. 2008; Rötting et al. 2006; Schiller et al. 1984; Terringo III 1987). Upon contact with water, magnesia hydrates into brucite $Mg(OH)_2$ which in turn dissolves to release hydroxide ions and buffers the pH between 8.5 and 10 (Cortina et al. 2003). These values correspond to the low solubility range of many amphoteric heavy metals hydroxides and thus promote precipitation. The advantage of MgO over

lime is that, at equilibrium, the pH will remain within this range even with the reactive media in excess.

After being trimmed to remove coating and iron residues, the bricks were crushed to < 10 mm to convert them to a granular media. The MgO was then washed with tap water to remove excess fines and graphite. The final reactive media was characterized for various parameters including mineral composition, density, specific surface as well as grains-size distribution as summarized in Table 5.1.

Table 4.1: Characteristics of the MgO reactive media (de Repentigny et al. 2018)

Parameter	Value
d ₁₀ (mm)	0.9
d ₃₀ (mm)	2.1
d ₆₀ (mm)	3.7
d _{max} (mm)	10
S _s (<1.25 mm; m ² /g)	8.83
Periclase MgO (%)	91.78
Corundum α -Al ₂ O ₃ (%)	5.42
Brucite Mg(OH) ₂ (%)	0.99
Calcite CaCO ₃ (%)	0.36
Halite NaCl (%)	0.67
Graphite C (%)	0.6
Density (g/cm ³)	3.15

4.2.2 Column tests

To evaluate the differences between the flow configurations during the filtration tests, the axial and radial filters had similar reactive media masses and dimensions. The geometry of the columns in both configurations is exhibited in Figure 4.2a and b. They were both made from 20.3 cm ID plexiglass cylinders and the water was fed using a peristaltic pump. The MgO in the axial column was packed between two beds of 3-6 mm silica sand. In the radial column, the MgO relies on a round plastic plate above a silica sand bed to prevent axial flow. A bentonite layer was also placed in the upper portion to avoid preferential flow at the reactive media/column head interface. The water thus rises in the sand bed, distributes in a gravel exterior annulus (3-10 mm), flows inwards

through the reactive media ring and exits in a central slotted PVC pipe towards the top of the column. The masses of reactive media were of 4 156 g for both filters with porosities varying slightly between the radial ($n = 0.51$) and axial columns ($n = 0.49$).

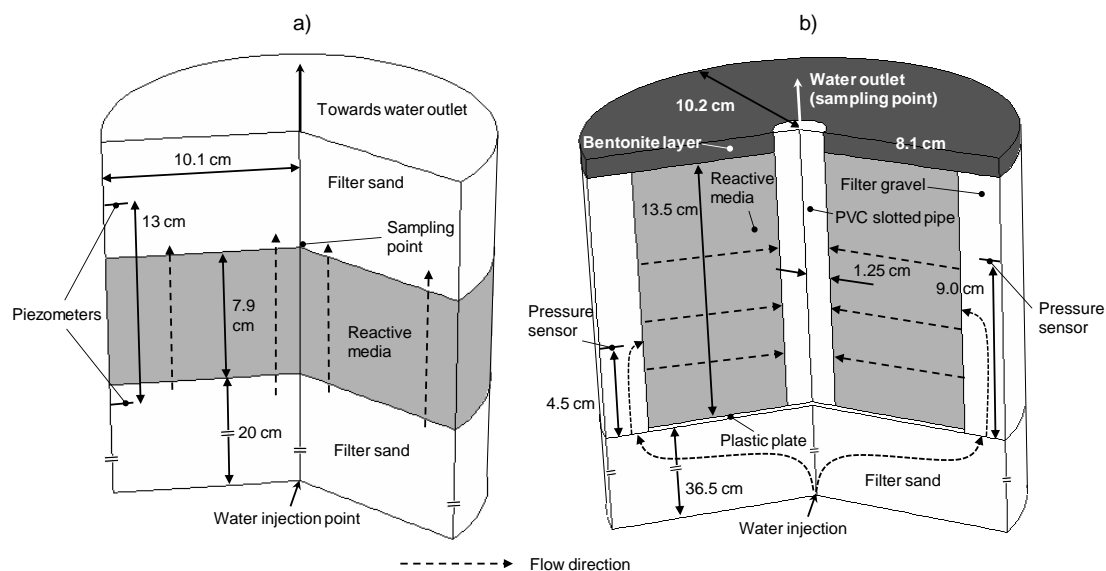


Figure 4.2: Configurations of the experimental axial (a) and radial (b) columns

4.2.3 Contaminated water

To assess the treatment efficiency of the columns, a synthetic contaminated water was prepared from tap water using inorganic salts to match the on-site average conditions (see Table 5.2). The properties of the water come from groundwater samples collected in the vicinity of a nickel mine tailings storage area in central Canada. This water is slightly acidic with a pH of 6 with moderately high concentrations of sulphates (2 500 ppm) and iron (220 ppm) typically associated with mine drainage. The targeted contaminants, nickel and cobalt, are present at around 5 ppm and 0.3 ppm, respectively. Due to the laboratory aerobic conditions, the pH was lowered to below 4 to prevent excessive iron oxidation and precipitation in the inlet water. This is considered a conservative condition given the metal-removal mechanism of MgO, i.e. pH rising and buffering. The quality of the filtered water was monitored for pH and temperature (Hanna HI98129 pHmeter; accuracy: ± 0.05 pH units, ± 0.5 °C) as well as for several chemical components.

Table 4.2: Comparison of the synthetic water composition with the site's average groundwater quality. All concentrations in mg/l except for cobalt ($\mu\text{g/l}$) and total alkalinity (mg eq. CaCO_3/l)

Parameter	On-site conditions n = 7 (average \pm st. dev.)	Synthetic water	Salt used
Ca	364 \pm 82	364	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Mg	154 \pm 24	154	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Fe	219 \pm 57	209 - 229	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Mn	12.8 \pm 2.0	12.8	$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Ni	4.76 \pm 0.72	4.76	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Co	294 \pm 45	294	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
SO_4^{2-}	2490 \pm 670	2490	Na_2SO_4
Total alkalinity (pH=4.5)	31.6 \pm 20	0	-
pH	6.04 \pm 0.18	3.4 - 3.8	-

A LaMotte SMART® spectrophotometer (quartz halogen lamp, 350-1000 nm wavelength, 5 nm spectral bandwidth) was used to determine the contents in cobalt (LaMotte method 4851, Method Detection Limit (MDL) 0.02 mg/l), nickel (method 3663-SC, MDL 0.06 mg/l) and total iron (method 3668-SC, MDL 0.04 mg/l). When iron samples exceeded the upper limit of the method ($4.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), they were diluted up to 1:100 with deionized water ($18.2 \text{ M}\Omega$) and the Sample Detection Limit (SDL) increased to 4 mg/l. The spectrophotometer was also used to analyze sulphates (turbidity: method 3665-SC) with a MDL of 5 mg/l and a 1:40 dilution of the samples resulting in a SDL of 200 mg/l. When the total divalent metals concentration was too high ($>10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), Ni and Co concentrations were determined with atomic absorption spectroscopy (AAS: PerkinElmer AAnalyst 200) with MDLs of 0.01 mg/l to prevent any interferences.

Samples were collected from a horizontal sampling tube at the top of the MgO layer in the axial filter and from the top of the slotted pipe in the radial filter (Figure 4.2). They were then filtered to $<45 \mu\text{m}$ and samples intended for metal analyses were acidified using concentrated nitric acid (ACS, 15.8 N) to prevent precipitation.

The initial inlet flow for both columns was set to 9.1 ml/min which represents a retention time of 137 min for the axial column and 154 min for the radial column. In the case of the centripetal filter, the flow was lowered to 5.4 ml/min after 76 pv of filtrated water as an effort to lengthen the lifetime of the treatment system. To monitor hydraulic head losses in the axial filter, piezometers were installed 13 cm apart, encasing the reactive media, along the column. The flow was regularly very briefly increased to 362-544 ml/min to obtain observable head differences and calculate the

hydraulic conductivity using Darcy's equation. The flow was raised for less than 15 s for each measurement and the water pumped during these intervals amounted to less than 0.5 % the total volume filtrated. In the radial filter, as the flow is perpendicular to gravity, much lower head losses were expected. Hence, very sensitive pressure sensors (Honeywell FP2000, 0 - 35 mbar \pm 0.25%) were installed at one third and two thirds of the height of the reactive media ring (Figure 4.2). The two sensors measured the pressure in cm H₂O at the entrance of the MgO and were positioned on opposite sides of the column to minimize flow disturbance. As for the axial column, the flow was very temporarily increased to 453 ml/min to induce measurable pressure losses (approximately 30 s per measurement, <1% the total volume filtrated). For each sensor, the difference of pressure between the test and the static pressure without flow was used to calculate the hydraulic conductivity of the MgO.

After the filtration tests, samples of the pre- and post-treatment reactive media were dried and submitted to XRD (X-ray diffractometry, X'Pert, model X'PERT) and FEG-SEM imagery (field emission gun scanning electron microscope: JEOL, model JSM-7610F) to visualize and identify the precipitates.

4.2.4 Tracer test

A tracer test was carried out in the centripetal column at the end of the treatment test to measure the average travel time of the water which, if low, could indicate hydraulic bypasses or preferential pathways. To this end, 100 μ g of Rhodamine WT was injected at the entrance of the filter using a concentrated 20 % solution before circulating tap water at a rate of 9.1 ml/min. This tracer was retained because of its stability and low adsorption properties. During the test, samples were taken at the exit of the filter at an initial rate of one per 20 minutes. They were then analyzed for fluorescence using a Shimadzu RF-1501 fluorospectrophotometer at emission and excitation wavelengths of 555 and 530 nm, respectively, to target rhodamine.

4.3 Results and discussion

4.3.1 Chemical performance

The physicochemical results for the outlet water are presented in Figure 4.3a and b for the axial (a) and radial (b) columns. Both columns exhibit the same efficiency at the beginning of the test.

However, lower metal concentrations (<0.2 mg/l) were measured in the axial configuration. An initial pH of around 9.5 is indicative of an efficient dissolution of brucite which reaches equilibrium and which is also in accordance with the relatively high Mg concentrations. As predicted by the metal hydroxides solubility curves, these high pH values are associated with very low concentrations of nickel, cobalt and iron. For the axial column, the lifetime of the filter was of approximately 375 initial pore volumes, corresponding to 5.1 weeks of filtration, after which the pH dramatically dropped to values below 7 and metal concentrations start rising. This sudden loss of efficiency could be associated with the passivation of the MgO grains caused by metals (Fe, Co, Ni, Mn) precipitates and calcite. Note that the outlet concentrations of sulphates were similar to the inlet concentrations throughout the test suggesting that they are not involved in the formation of precipitates. The good buffering capacity of the reactive could be maintained for longer (375 pv) when compared with the small-scale axial column test in de Repentigny et al. (2018) (210 pv). This gain may be attributable to the larger diameter size of the filter used for the present work (20.3 cm vs. 2.5 cm): the smaller column may have induced more heterogeneity in the placed material which resulted in uneven clogging and facilitated the bypass of the reactive through preferential pathways.

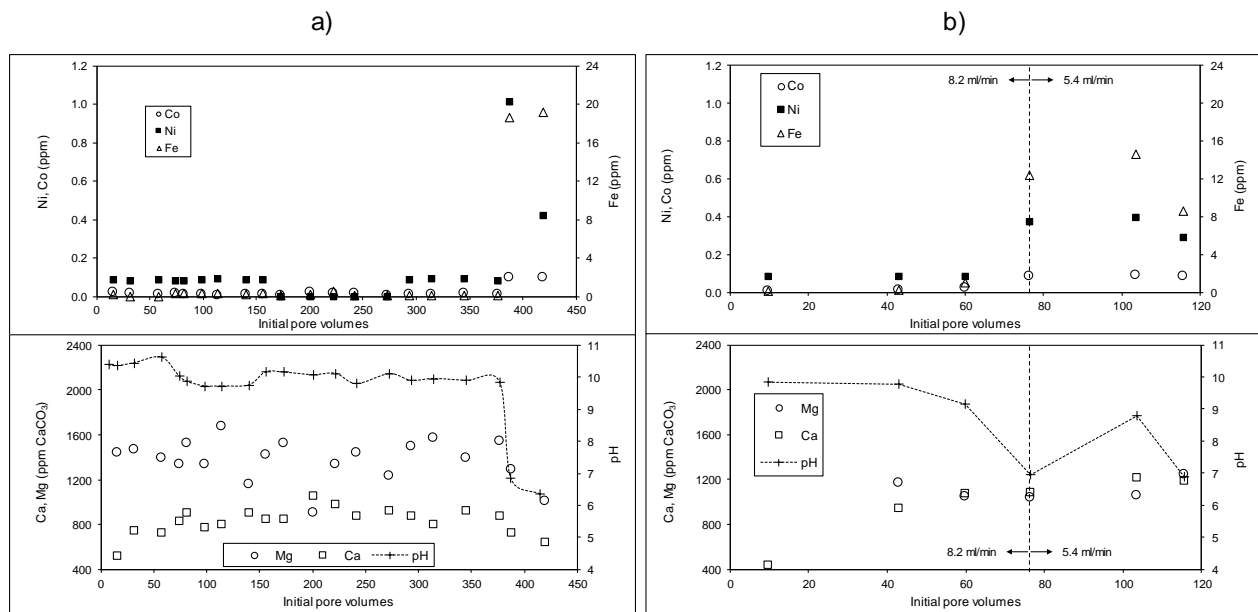


Figure 4.3: Filtrated water quality during the axial (a) column and radial (b) column tests

As for the radial configuration, high pH values could barely be maintained past 100 pv, even after lowering the synthetic contaminated water flow. The importance of the difference between the lifetime of the filters, combined with the theoretical advantage of the centripetal configuration,

suggests that factors other than clogging and passivation may be to blame for the premature failure of the radial column. The causes and potential solutions for this problem are discussed below.

The presence of precipitates on the MgO grains is apparent when comparing FEG-SEM images from pre- and post-treatment samples in Figure 4.4a and b. The electron scans revealed the bulk of the precipitated crystals to be composed of Fe and O. Local C-rich zones lacking in precipitates could also be observed in Figure 4.4b. These are assumed to be leftover graphite which non-wetting properties and, consequently, very low specific surface prevent the nucleation of precipitates on its surface. As for Ni and Co, the scans revealed their presence to be scattered and outnumbered by other elements, with no isolated particle or crystal identifiable.

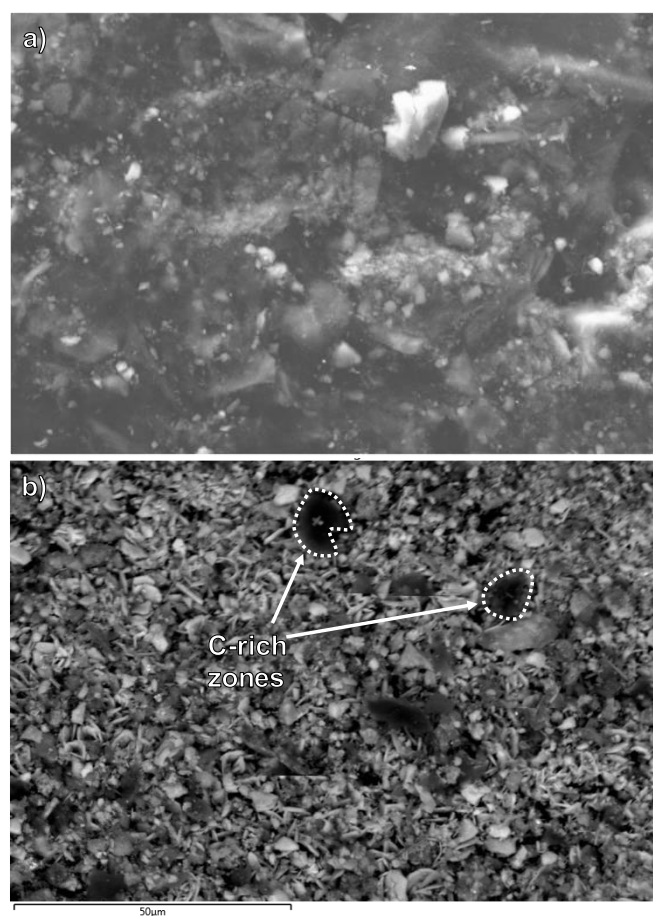


Figure 4.4: FEG-SEM imagery comparison between pre- (a) and post- treatment (b) MgO samples. The iron precipitates were identified mainly as goethite (α -FeO(OH)) by the XRD results. However, no Ni, Co or Ca mineral phases could be identified, probably due to the overwhelming presence of iron.

4.3.2 Hydraulic conductivity

The evolution of the hydraulic conductivity during the axial test is illustrated in Figure 4.5a. The initial value was calculated at 1.1×10^{-2} m/s and lowered significantly to 3.0×10^{-3} m/s after 81 pv. There does not appear to be a direct link between hydraulic conductivity loss and chemical performance as the sudden decrease in pH values happens much later during the test at 375 pv. This initial rapid loss of permeability was also observed in previous work (Courcelles et al. 2011; de Repentigny et al. 2018) and could be explained by the “floating-sphere model” introduced by Bildstein (1998) where a given amount of spherical particles are generated and their radii increased as more as more precipitates are generated. Because smaller spheres have higher surface area-to-volume ratios, it results in a sharper increase of the specific surface in the beginning of the test.

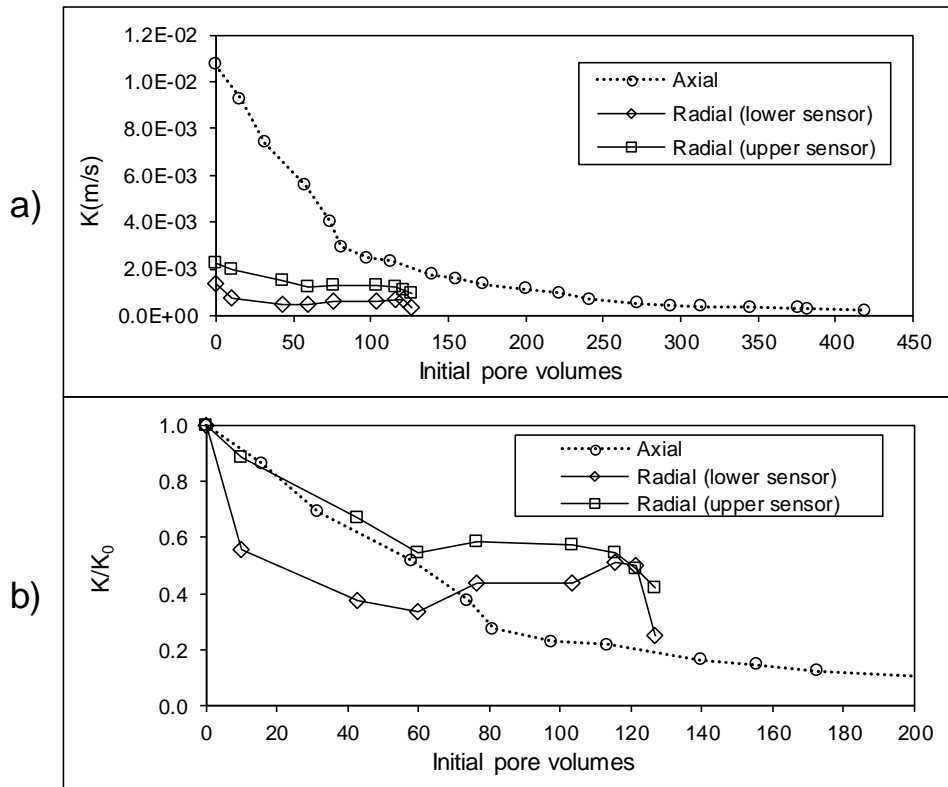


Figure 4.5: Evolution of the absolute (a) and relative (b) hydraulic conductivities for the axial and radial columns

The hydraulic conductivity values calculated from the top and bottom pressure sensors measurements in the radial column are also shown in Figure 4.5a. These calculations were made for each sensor assuming a purely radial flow using Eq. 4.1.

Eq. 4.1

$$K_{radial} = \frac{\Delta h}{L \cdot 2\pi \cdot \ln\left(R_{int}/R_{ext}\right)}$$

Where Δh is the head loss between the entrance and the exit of the radial filter (m)

The initial values were similar (2.2 and 1.4×10^{-3} m/s for the top and bottom sensors, respectively). Because the reactive media were put in place at very similar porosities in both columns, the order of magnitude of difference with the initial K value measured in the axial filter may be due to an overestimation of head losses occurring in the reactive media attributable to friction in the slotted pipe. Nonetheless, the evolution of the values during the test is similar to the one observed in the axial column with an initial decline down to 60 pv and a stabilization/slight decline until the end of the test at 127 pv. The final values were calculated at 9.4 (top sensor) and 3.5×10^{-4} m/s (bottom sensor).

It is possible to compare the evolution of clogging in both configurations and between the pressure sensors by using the hydraulic conductivity relative to its initial (unclogged) value K/K_0 . The curves shown in Figure 4.5b exhibit very similar initial behaviours for the axial column and top sensors in the radial column but the much sharper decline of the K/K_0 values from the bottom sensor points towards a more significant clogging in the lower part of the reactive ring. This was confirmed at the unmounting of the radial column when particle cementation/aggregation was significantly more pronounced at the base of the MgO, nearest the point of water injection (see Figure 4.6).

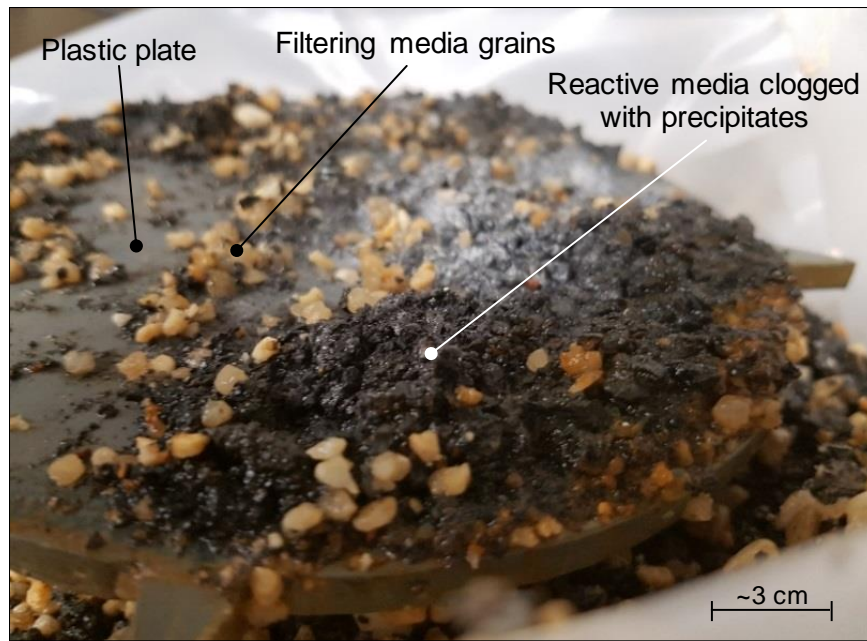


Figure 4.6: Evidence of preferential precipitation on the plastic plate supporting the reactive media in the radial column

These findings are indicative of a preferential flow path in the radial column, even though the permeability contrast between the surrounding gravel and the reactive media ring predict the verticality of the equipotential lines at the entrance of the MgO. Also, it is relevant to note that the clogging in the lower part of the filter was not significant enough to reshape the flow pattern and redistribute incoming water towards unclogged parts of the reactive.

4.3.3 Tracer test

The relative rhodamine WT concentrations measured in the outlet water during the tracer test are presented in Figure 4.7. The data reveals that the breakthrough of maximum tracer concentration occurs at 199 ml of filtration which is significantly lower than the theoretical complete pore water renewal volume of 7 530 ml (including filtering sand and gravel). A second, much smaller peak in concentration was observed around 1 400 ml which suggests that a minor flow channel might have developed within the filter. In practice, this renewal time is overrated even for a radial flow without hydraulic shortcuts when taking into account effective porosity and flow divergence approaching the support plate from below. It was nonetheless considered a relevant approximation for comparison purposes. These findings confirm the presence of an hydraulic shortcut within the radial column as hypothesized above.

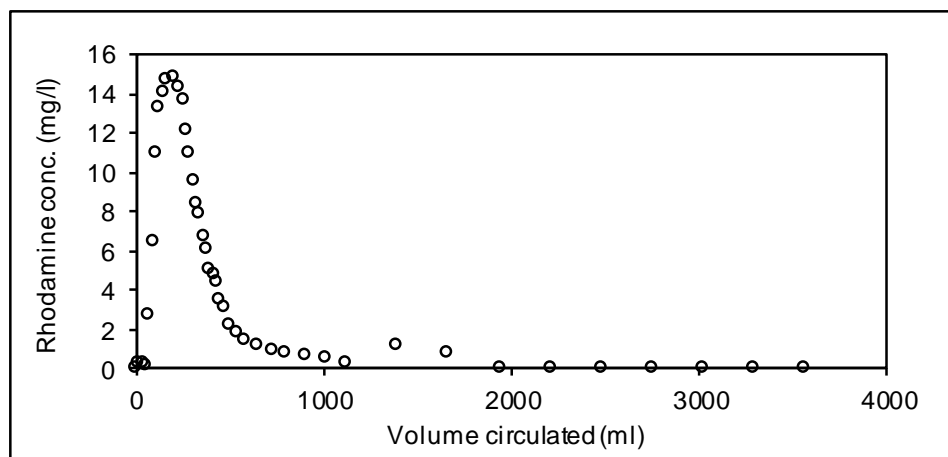


Figure 4.7: Tracer test results

One way to solve this problem would be to greatly increase the permeability of the media surrounding the reactive material. However, the texture cannot be too coarse compared to the reactive material to prevent any erosion/de-structuration (e.g. fine particles migration). The reactive could therefore be encased within a rigid permeable cylinder (slotted, round openings or otherwise) leaving the exterior annulus only filled with water. With no granular media to induce head losses, the water would most likely distribute vertically before being filtered and treated. This cylinder would however have to respect certain conditions. It could not be fabricated from a material that is chemically incompatible with the underground environment, such as a corrodible metal to treat an acidic water. Also, the openings would have to be not too large as to allow reactive particles to migrate outwards but not too small as to constitute the main obstacle to the water regimen and eventually clog with colloids and precipitates as the treatment happens.

4.4 Conclusion

The centripetal radial configuration for PRB filters has theoretical promising advantages over the traditional axial one in that it could 1) delay the breakthrough of precipitated and/or adsorbed contaminants, 2) induce less head losses and prevent the circumvention of a funnel-and-gate installation and, 3) retain a higher equivalent hydraulic conductivity for the reactive media when clogging occurs. Nevertheless, the design and operation of a filter that induces a purely radial flow while matching the traditional column outer dimensions however poses a technical challenge as shown by the shortened lifespan observed. Potential solutions such as the elimination of the outer ring filter should be tested in future work as the improvement of PRBs efficiency will promote the

use of this groundwater remediation technique. Still, this work provided valuable insight as to the limits of inducing radial filtration with granular materials.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and Blumetric Environmental Inc. for supporting this research.

4.5 References

- Bildstein, O. (1998). *Modélisation géochimique des interactions eau-gaz-roche Application a la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques*. (Doctoral thesis), Université de Strasbourg 1 (in French), Strasbourg, France.
- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., & Silva, V. (2010). Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *Journal of hazardous materials*, 181(1), 923-930.
- Cortina, J.-L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J., & Ayora, C. (2003). Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: Evidence from column experiments. *Environmental science & technology*, 37(9), 1971-1977.
- Courcelles, B. (2012). Radial Filtration in Permeable Reactive Barriers. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*, 1(1), 107-113.
- Courcelles, B., Modaressi-Farahmand-Razavi, A., Gouvenot, D., & Esnault-Filet, A. (2011). Influence of Precipitates on Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barrier Filters. *International Journal of Geomechanics*, 11(2), 142-151.
- de Repentigny, C., Courcelles, B., & Zagury, G. J. (2018). Spent MgO-carbon refractory bricks as a material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(23), 23205–23214.
- Demirci, A., Leu, F., & Bailey, F. J. (2012). Comparison of Radial and Axial Flow Chromatography for Monoclonal Antibody Downstream Processing at Bench and Pilot Scales. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8(4), 255-262.

- Gustavsson, P.-E., & Larsson, P.-O. (2001). Continuous superporous agarose beds in radial flow columns. *Journal of Chromatography A*, 925(1), 69-78.
- ITRC. (2011). *Permeable Reactive Barrier: Technology Update* (PRB-5). Washington, D.C.:
- Macías, F., Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Pérez-López, R., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2012). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of the total environment*, 433, 323-330.
- Navarro, A., Chimenos, J. M., Muntaner, D., & Fernandez, A. I. (2006). Permeable Reactive Barriers for the Removal of Heavy Metals: Lab-Scale Experiments with Low-Grade Magnesium Oxide. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 26(4), 142-152.
- Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S., & Tsakiridis, P. E. (2006). Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent. *Minerals Engineering*, 19(11), 1204-1211.
- Rötting, T. S., Ayora, C., & Carrera, J. (2008). Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using caustic magnesia (MgO): Particle size effects. *Environmental science & technology*, 42(24), 9370-9377.
- Rötting, T. S., Cama, J., Ayora, C., Cortina, J.-L., & De Pablo, J. (2006). Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: Column experiments. *Environmental science & technology*, 40(20), 6438-6443.
- Schiller, J. E., Tallman, D. N., & Khalafalla, S. E. (1984). Mineral processing water treatment using magnesium oxide. *Environmental progress*, 3(2), 136-141.
- Terringo III, J. (1987). Magnesium Hydroxide Reduces Sludge/Improves Filtering. *Pollution Engineering*, 19, 78-83.
- Tsaur, Y., & Shallcross, D. (1997). Comparison of simulated performance of fixed ion exchange beds in linear and radial flow. *Solvent extraction and ion exchange*, 15(4), 689-708.
- USEPA. (2008). *Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites* (EPA 542-R-08-002).

CHAPITRE 5 ARTICLE 3 : MODELING OF THE CLOGGING IN A MgO COLUMN USED TO TREAT A Ni- AND Co-CONTAMINATED WATER AND PERFORMANCE PREDICTION FOR A CENTRIPETAL RADIAL COLUMN

Cet article a été soumis à la revue Water Research en décembre 2018.

Authors

Carl de Repentigny¹, Gérald J. Zagury¹, and Benoît Courcelles¹

¹Department of Civil, Geological and Mining Engineering, École Polytechnique de Montréal.
Montreal, Quebec, Canada.

Abstract

A geochemical model was made to predict the chemical and hydraulic performances of MgO columns used to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater. Using the PHREEQC software, an advection-reaction simulation was carried out to re-create the outlet concentrations observed during a previous axial column laboratory test. Reaction kinetics were introduced to calculate the rates of brucite dissolution as well as iron and manganese oxidation. Pore volume diminution during the test was also predicted using the volume of goethite precipitates generated. The floating-sphere model was applied to calculate the equivalent hydraulic conductivity (K_{eq}) of the column. The geometry of the model's cells was then adjusted to represent a radial centripetal filter containing the same amount of reactive MgO. The K_{eq} predictions for the centripetal filter showed that the loss of permeability in the filter could be significantly delayed by changing the filter's flow configuration. While those results are promising, further testing is necessary to provide additional experimental results for radial filters.

Keywords

permeable reactive barrier, contaminated groundwater, heavy metals, geochemical modeling

5.1 Introduction

Permeable reactive barriers (PRBs) are a groundwater remediation technique that consist of a reactive zone placed in the path of a contaminant plume with the objective of treating it. Because they rely on the natural groundwater gradient, PRBs are considered as a sustainable groundwater remediation method (ITRC, 2011; USEPA, 2008). Two main configurations exist for PRBs: the continuous wall and the funnel-and-gate configuration where impermeable underground walls canalize groundwater towards one or various “reactive gates”.

Clogging by precipitates is a problem that can affect both the hydraulic and chemical performance of barriers (Courcelles, Modaressi-Farahmand-Razavi, Gouvenot, & Esnault-Filet, 2011; de Repentigny, Courcelles, & Zagury, 2018a; Rötting, Ayora, & Carrera, 2008). This is particularly critical when it comes to funnel-and-gate PRBs where the cross-sectional flow area is considerably reduced when groundwater approaches the structure. Even more problematic is the case where the reactive gate consists in a series of axial filters. While this method allows for better media placement and treatment monitoring, the precipitates that can be generated at the entrance of the reactive can form a “clogging front”.

This study proposes a theoretical way to enhance the hydraulic performance of these filters by modifying the flow pattern from the traditional axial to the radial centripetal configuration where water flows inwardly through a cylindrical annulus of reactive material towards the center (see Figure 5.1). The main difference between the configurations is the varying velocity in the centripetal one with water gaining speed as the cross-sectional flow area diminishes throughout the filter. This larger entrance area and slower initial speeds may allow to delay the hydraulic performance drop associated with clogging and even delay the breakthrough of contaminants, a possibility that was preliminarily studied by Courcelles (2012). However, no model that considers geochemical reactions, kinetics and volumes of precipitates to predict the hydraulic performance of a radial filter has been developed so far.

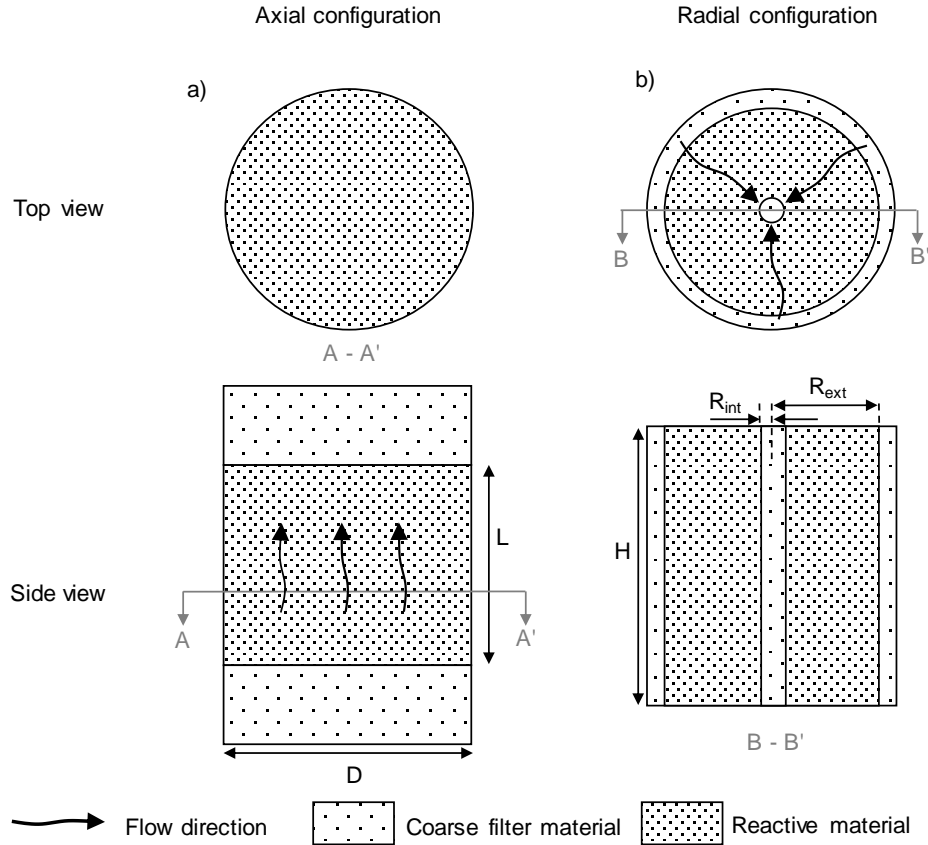


Figure 5.1: Geometries of the axial (a) and radial (b) configurations (de Repentigny et al., submitted 2018)

This paper aims to demonstrate the theoretical efficiency of centripetal radial filters for PRBs in three steps. First, geochemical models are constructed to recreate the results of previous batch and axial column tests (de Repentigny, Zagury, & Courcelles, 2018b). Second, the evolution of the hydraulic conductivity in the axial configuration is calculated using the floating sphere model (Bildstein, 1998). Finally, this clogging model is adapted to a centripetal filter to assess the potential gains in hydraulic performance.

5.2 Methods

5.2.1 Experimental data

The experimental data used in this study comes from our previous work (de Repentigny et al., 2018a; de Repentigny et al., 2018b) where magnesium oxide (MgO or magnesia) filters were used to treat a nickel- and cobalt-contaminated water. The granular reactive media was prepared by

repurposing high purity MgO-C refractory bricks retrieved from the Arcelor-Mittal steelmaking facility in Contrecoeur, Canada. In contact with water, magnesia hydrates to brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) which in turn dissolves to buffer the pH between 8.5 and 10 (Cortina, Lagreca, De Pablo, Cama, & Ayora, 2003). This range corresponds to the minimal solubility of various amphoteric metals and promotes their precipitation as hydroxides. In fact, in a PRB context, magnesia has proven its efficiency to remove Cd, Cu, Mn, Pb, Ni, Co and Zn (Caraballo, Rötting, & Silva, 2010; Cortina et al., 2003; Courcelles et al., 2011; Macías et al., 2012; Navarro, Chimenos, Muntaner, & Fernandez, 2006; Oustadakis, Agatzini-Leonardou, & Tsakiridis, 2006; Rötting et al., 2008; Rötting, Cama, Ayora, Cortina, & De Pablo, 2006; Schiller, Tallman, & Khalafalla, 1984; Terringo III, 1987). The media was prepared by crushing ($d < 10$ mm) and cleaning with tap water to remove excess graphite and impurities. Some characteristics of the reactive media are presented in Table 5.1.

Table 5.1: Characteristics of the MgO reactive media (de Repentigny et al., submitted 2018)

Parameter	Value
d_{10} (mm)	0.9
d_{30} (mm)	2.1
d_{60} (mm)	3.7
d_{\max} (mm)	10
S_s (<1.25 mm; m^2/g)	8.83
Periclase MgO (%)	91.78
Corundum α - Al_2O_3 (%)	5.42
Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (%)	0.99
Calcite CaCO_3 (%)	0.36
Halite NaCl (%)	0.67
Graphite C (%)	0.6
Density (g/cm^3)	3.15

The physicochemical characteristics of the contaminated groundwater are those of a site near a nickel mine's tailings storage area and are typical of a neutral mine drainage or NMD (Calugaru, Neculita, Genty, Bussière, & Potvin, 2016). The contaminated water was prepared in the laboratory using tap water in which various salts were dissolved to match the properties of a cobalt- and nickel-contaminated groundwater. The pH of the synthetic water was significantly lower than on-

site measurements to avoid ferrous iron oxidation under the laboratory aerobic conditions. The water's characteristics, compared with the site conditions, are presented in Table 5.2. Note that the previous work can be consulted for further information on the methodology in preparing and characterizing the MgO and the contaminated groundwater (de Repentigny et al., 2018a; de Repentigny et al., 2018b).

The physicochemical characteristics of the contaminated groundwater are those of a site near a nickel mine's tailings storage area and are typical of a neutral mine drainage or NMD (Calugaru, Neculita, Genty, Bussière, & Potvin, 2016). The contaminated water was prepared in the laboratory using tap water in which various salts were dissolved. The pH of the synthetic water was significantly lower than on-site measurements to avoid ferrous iron oxidation under the laboratory aerobic conditions. The water's characteristics, compared with the site conditions, are presented in Table 5.2. Note that the previous work can be consulted for further information on the methodology in preparing and characterizing the MgO and the contaminated groundwater (de Repentigny et al., 2018).

Table 5.2: Water quality comparison between the site and the laboratory-prepared solution, concentrations in mg/l except for total alkalinity in mg eq. CaCO₃/l

Parameter	On-site conditions (average)	Synthetic water	Salt used
Ca	364	364	CaCl ₂ ·2H ₂ O
Mg	154	154	MgCl ₂ ·6H ₂ O
Fe	219	209-229	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Mn	12.8	12.8	MnCl ₂ ·4H ₂ O
Ni	4.76	4.76	NiSO ₄ ·6H ₂ O
Co	294	294	CoCl ₂ ·6H ₂ O
SO ₄ ²⁻	2490	1900-2500	Na ₂ SO ₄
Total alkalinity (pH = 4.5)	31.6	0	-
pH	6.04	3.4-3.8	-

The efficiency of the treatment was previously demonstrated in a small-scale axial column test (de Repentigny et al., 2018a). However, significant clogging (~90% hydraulic conductivity loss) and passivation, mainly by iron precipitates, were observed during the tests which ultimately led to a drop in pH values and a breakthrough in metal concentrations (Fe, Ni, Co).

5.2.2 Geochemical simulations

5.2.2.1 Batch test simulation

The simulations were performed using the PHREEQC software (Parkhurst & Appelo, 2013), in conjunction with the minteq.v4 thermodynamic database, which allows for various geochemical calculations, including speciation, kinetics and advection. All simulations were performed at 23 °C, reflecting average laboratory conditions. The first simulation was carried out to match the results of the batch test in de Repentigny et al. (2018a) and aimed to determine the specific area of the reactive media available for dissolution. As in the laboratory, a 250 mL contaminated solution was put into contact with a dissolving brucite solid phase. A total of 27 timesteps, concentrated at the beginning of the simulation, were retained over 48 h for the calculations. The rate of brucite dissolution ‘ r ’ (mol/m²/s) was calculated using Eq. 5.1 from Rötting et al. (2008) which was deduced from data in Pokrovsky and Schott (2004). The number of dissolved brucite moles (m) for each time step was calculated using Eq 5.2 accounting for slower reaction rates as equilibrium is approached (Lasaga, 1984, 1995, 1998). Note that the equilibrium constant for the brucite was entered as the ionic activity product calculated at the end of the batch test ($\log K_{sp,brucite} = 17.5$). The reactive surface area included in this equation (A in m²) was adjusted to match experimental results by minimizing the mean squared error (MSE) for the pH and iron concentrations for the first 1250 min of the test, i.e. before the effect of exposure of atmosphere to laboratory results. Oxidation rates at 23 °C were implemented using the rate law in Eq. 5.3 for iron (Millero, Sotolongo, & Izaguirre, 1987) and the autocatalytic reaction described in Eq. 5.4 for manganese (Morgan & Stumm, 1964; Sigel, 2000). Goethite (α -FeOOH), manganite (MnO(OH)), Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ were all set to precipitate at equilibrium. The water’s initial alkalinity and dissolved oxygen concentration were determined via the equilibrium with atmospheric oxygen ($p_{O_2} = -0.68$) and carbon dioxide ($p_{CO_2} = -3.5$).

Eq. 5.1

$$r = 10^{-4} \cdot a_{H^+}^{0.45}$$

Eq. 5.2

$$\frac{dm}{dt} = A \cdot r \cdot (1 - \Omega)$$

where Ω is the brucite saturation index

Eq. 5.3

$$\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k[Fe(II)] [O_{2(aq)}] [OH^-]^2$$

where k is the oxidation rate equal to $4.70 \times 10^{13} \text{ L}^3/\text{mol}^3/\text{s}$

Eq. 5.4

$$\frac{d[Mn(II)]}{dt} = k_0[Mn(II)] + k_s[Mn(II)][MnO(OH)_{(s)}]$$

where k_0 is the direct oxidation rate ($10^{12} \text{ L}^3/\text{mol}^3/\text{d} \times [O_{2(aq)}][OH^-]^2$)

k_s is the catalyzed oxidation rate ($5 \times 10^{18} \text{ L}^4/\text{mol}^4/\text{d} \times [O_{2(aq)}][OH^-]^2$)

5.2.2.2 Column test simulation

Using the same parameters as in the batch test simulation, the second simulation was performed to simulate the results of the column test in de Repentigny et al. (2018b) where 4 156 g of reactive media was placed in a 20.3 cm-inside diameter cylindrical column. Synthetic contaminated water was fed from the bottom of the column at 9.1 ml/min for 419 pore volumes, which corresponds to the points when the chemical efficiency of the MgO was observed to fail (pH drop in the outlet water, metals breakthrough). For the model, the column was divided into 10 equal cells along the flow direction and an advection and transport simulation was conducted using PHREEQC. The advection-transport simulation implies the complete renewal of interstitial water in each of the cells, by the water in the preceding cell or the initial solution for the first cell, for every calculation step. Reaction time steps were adjusted to take into account the pore volume reduction as described in Eq. 5.5.

Eq. 5.5

$$t_r = t_{r,0} \left(1 - \frac{V_p}{V_{v,0}} \right)$$

where t_r is the reaction time for each advection shift in a given cell (s)

$t_{r,0}$ is the initial (without precipitates) reaction time (s)

V_p is the volume of precipitates in the cell (m^3)

$V_{v,0}$ is the initial pore volume in the cell (m^3)

As mentioned above, the chemical efficiency of the column dropped rather abruptly during the test after approximately 380 pv and it was attributed to the passivation of the reactive media, i.e. the clogging of reactive sites of the magnesia by precipitates. This result (i.e. a sudden drop in pH values (from 10 to below 7) and a breakthrough in iron, cobalt and nickel concentrations) was also observed by Rötting et al. (2008) in MgO columns. To account for this phenomenon, a set number of brucite moles available to dissolve for each cell was adjusted and implemented in the model as to match the event.

5.2.3 Hydraulic conductivity predictions

The hydraulic conductivity for each n^{th} cell (K_n) was calculated as a fraction of the initial value using the Kozeny-Carman equation (Eq. 5.6) which takes into account the evolution of both porosity (φ_n) and specific surface (S_n) compared to their initial values (φ_0 , S_0). The pore volume reduction caused by the volume of precipitates generated was used to update the porosity throughout the simulation. As for the specific surface, the ‘floating spheres’ model (Bildstein, 1998) was retained. This method, where a density of N spherical particles are presumed to nucleate in the pore water, was applied successfully to model K evolution in MgO filters (Courcelles et al., 2011; de Repentigny & Courcelles, 2014). As precipitates accumulate, the spheres grow and their associated surface contributes to the augmentation of S_n and the diminution of the hydraulic conductivity. Note that the initial specific surface value (S_0) for these calculations corresponds to an estimation made using the particle-size distribution of the reactive media ($S_0 = 1.54 \text{ m}^2/\text{kg}$). This method was elaborated in Chapuis and Aubertin (2003) for non-cohesive soils as a way to predict K using the Kozeny-Carman equation. To compare the K predictions with experimental results, the equivalent hydraulic conductivity for the whole axial column model ($K_{\text{eq,ax}}$) were also calculated using Eq. 5.7 considering 10 layers of equal thickness perpendicular to the flow.

Eq. 5.6

$$K_n = K_0 \left(\frac{S_0}{S_n} \right)^2 \frac{\left(\frac{\varphi_n}{\varphi_0} \right)^3}{\left(\frac{1 - \varphi_n}{1 - \varphi_0} \right)^2}$$

Eq. 5.7

$$K_{eq_{ax.}} = \frac{10}{\sum 1/K_n}$$

To predict the hydraulic behaviour of a centripetal filter, the K results of the cell in the axial simulation were applied to 10 cells of corresponding volumes in the radial filter. For a pure centripetal flow (i.e. with no vertical component), the cells are divided perpendicularly to the water flow and thus correspond to annuli of equal volumes. An example of the geometry of these cells is exhibited in Figure 5.2 in comparison with the axial flow model. The outer radius of the first cell ($n = 1$) corresponds to the total diameter of the reactive media (R_{ext}) and the inner radius of the last cell ($n = 10$), to the filter's interior radius (R_{int}). The inner radius for each n^{th} cell ($r_{int,n}$) is calculated using Eq. 5.8 and is equal to the next cell's outer radius ($r_{int,n} = r_{ext,n+1}$ with $1 \leq n \leq 10$).

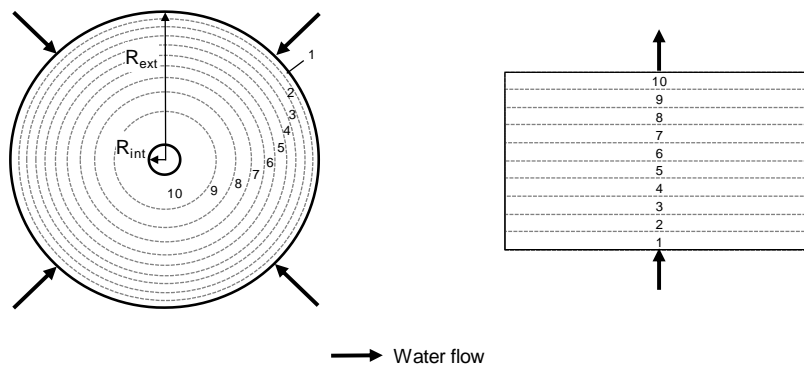


Figure 5.2: Comparison of the division of cells for K_{eq} calculations in the axial (right, top view) and radial centripetal (left, side view) filters

Eq. 5.8

$$r_{int_n} = \sqrt{R_{ext}^2 - \frac{n}{10}(R_{ext}^2 - R_{int}^2)}$$

Because corresponding cells have the same volume in both models, reactions are expected to be the same as are the amount of precipitates generated. Applying Darcy's law to the centripetal flow, we can express the hydraulic head loss in each cell with Eq. 5.9. The total head loss in the filter can then be expressed by Eq. 5.10 and the equivalent hydraulic conductivity of the radial filter ($K_{eq,rad}$) can ultimately be calculated using Eq. 5.11.

Eq. 5.9

$$\Delta h_n = \frac{Q}{2\pi H} \left(\frac{\ln(r_{ext}/r_{int})}{K} \right)_n$$

Eq. 5.10

$$\sum \Delta h_n = \frac{Q}{2\pi H} \sum \left(\frac{\ln(r_{ext}/r_{int})}{K} \right)_n = \frac{Q}{2\pi H} \frac{\ln(R_{ext}/R_{int})}{K_{eq_{rad}}}$$

Eq. 5.11

$$K_{eq_{rad.}} = \frac{\ln(R_{ext}/R_{int})}{\sum \left(\frac{\ln(r_{ext}/r_{int})}{K} \right)_n}$$

5.3 Results and discussion

5.3.1 Geochemical modeling

5.3.1.1 Batch test simulation

Results of the batch test modeling along with the experimental results are presented in Figure 5.3. The reactive specific area (A) was adjusted to 2 m², normalized to 0.04 m²/g by averaging the minimal MSE values for pH and iron concentrations as exhibited in Figure 5.4. With this value, the data sets match rather well until approximately 1000 min and the discrepancies observed afterwards are apparently due to the partial dissolution of atmospheric CO₂ and O₂. This is likely because, while each flask had only been sampled once during the test, they were not hermetically sealed nor had the headspace purged with inert gas. One evidence of this assessment is the decline in Ca experimental concentrations as pH increases, probably due to calcite precipitation rendered possible by the availability of gaseous CO₂ while the PHREEQC model does not predict oversaturation of calcite with only the initial water alkalinity. This process may also be responsible for the higher Mg concentration measured at the end of the test compared with the model in that more brucite dissolution occurred to counter the acidification of the water by CO₂ dissolution. The earlier and more gradual decline in Co and Ni concentrations could be the result of adsorption which is unaccounted for in the simulation. Brucite is an unlikely sorbent for these cations as its

surface charge is usually positive in the pH range of the experiment (Kosmulski, 2009). The main precipitate generated during the test, goethite, would be a more likely candidate as it has been shown to adsorb both metals, especially as pH increases (Beukes, Giesekke, & Elliott, 2000; Padmanabham, 1983). No significant amount of Mn II oxidized and precipitated in the simulation, due to the faster oxidation rate of iron and association dissolved oxygen depletion. The good fit with the experimental results, especially at the beginning of the test, suggests that the assumptions made to construct the batch model were adequate to be implemented in the subsequent column test.

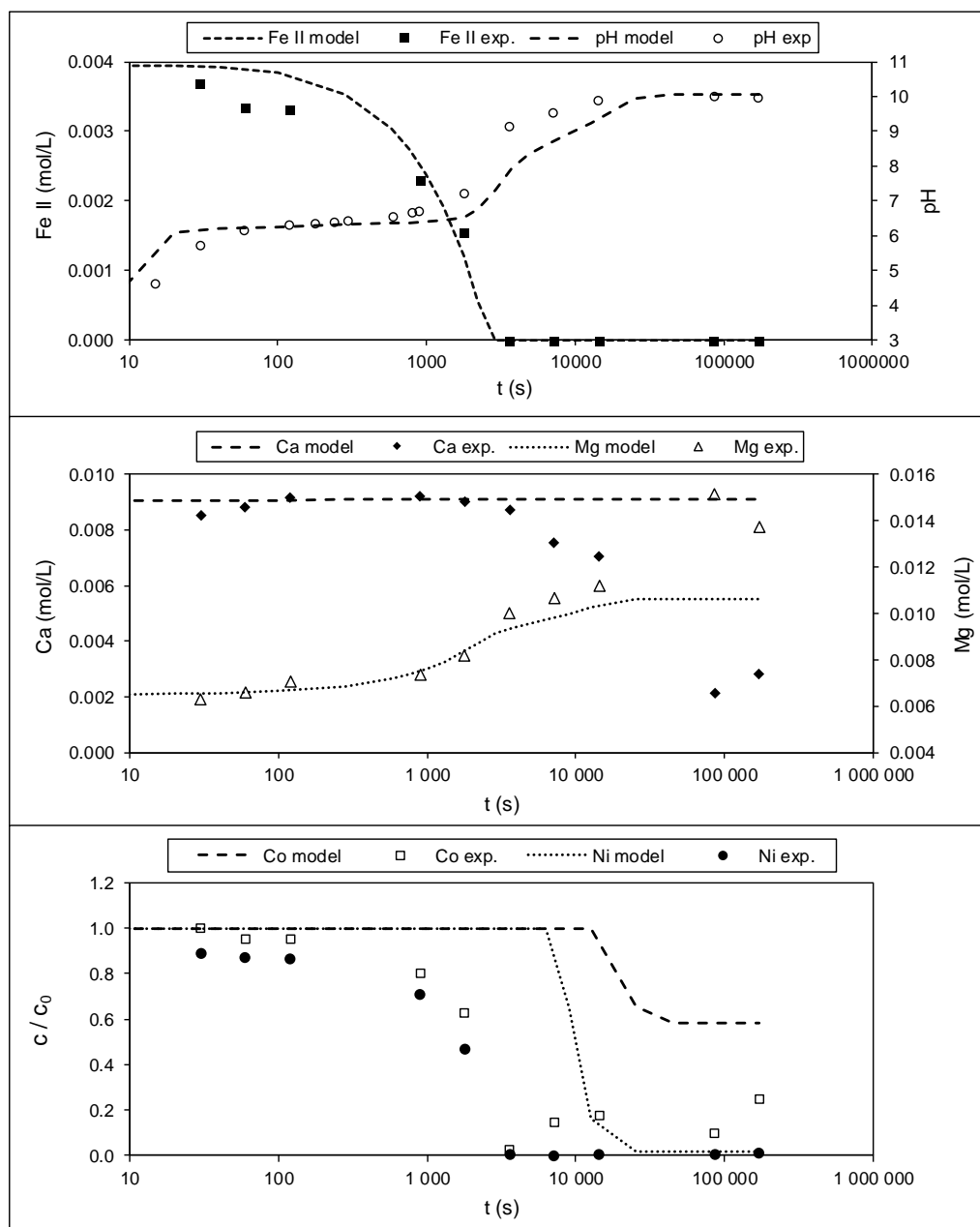


Figure 5.3: Results of the batch test modeling in PHREEQC compared with experimental results

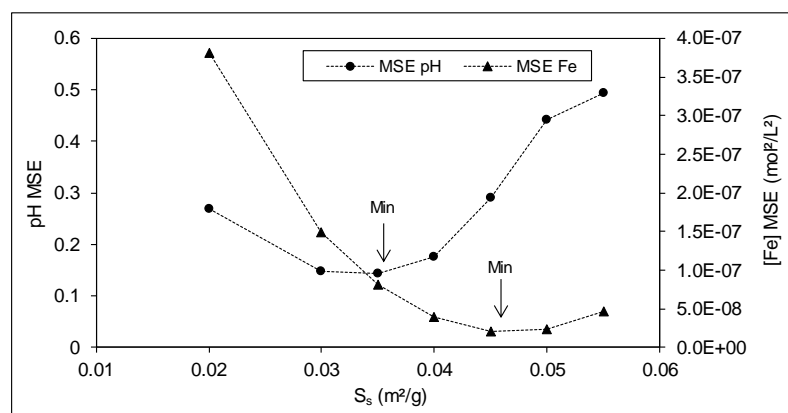


Figure 5.4: MSE between modeled and experimental values for pH and iron concentrations as a function of the set reactive specific surface

5.3.1.2 Column test simulation

The model results are exhibited in Figure 5.5 along with the experimental data for both types of columns (see ax. for axial and rad. for radial in Figure 5.5). For comparison purposes, the concentrations and pH plotted correspond to those of the water exiting the model (see mod. in Figure 5.5). Note that the modeled simulations stand for both the axial and radial columns as the quantity and porosity of reactive media, hence the water residence time, was the same in the two cases. By setting the amount of brucite moles available for dissolution to 0.25 mol/kg in the model, it can be observed that the loss of chemical performance happens at similar points in both cases. This value is significantly lower than the total amount of reactive of 22.94 mol/kg that can be calculated using the periclase and brucite contents of the media. The difference is attributable to the rather coarse texture of the grains (less specific surface) and to the fact that superficial clogging may prevent the reaction of MgO with water. Furthermore, the faster drop in pH in the model compared with experimental data is associated with the almost instantaneous depletion of the reactive media. In practice, passivation may reach a threshold inhibiting significantly the diffusion of hydroxide ions into the water, although not as drastically. Also, minor buffering phases such as calcite, although not predicted by the chemistry, may have been locally present in the filter and contributed somewhat to neutralize the filtrated water to a pH of 5-7.

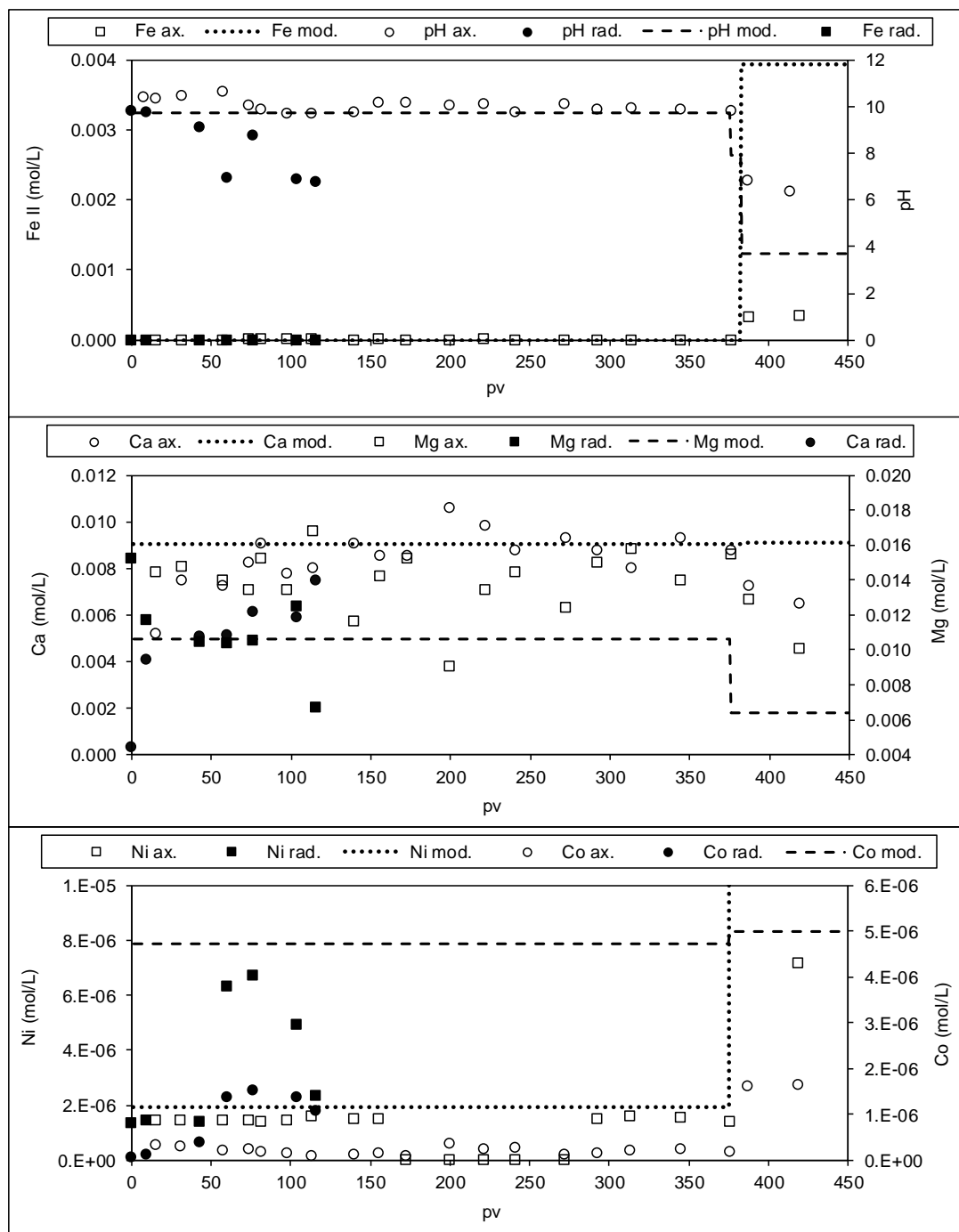


Figure 5.5: Results of the axial column test modeling in PHREEQC compared with experimental results for both columns

5.3.2 Hydraulic performances predictions

The density of spherical precipitates was determined by varying its value and calculating the MSE between the modeled K_{eq}/K_0 values and the experimental ones for the axial column. Using this method (see Figure 5.6), the value was set to 10^7 cm^{-3} which is in the same order of magnitude to what was used in de Repentigny and Courcelles (2014) and Courcelles et al. (2011). As exhibited in Figure 5.7, comparison between the experimental and the modeled K_{eq}/K_0 values for the axial and radial filters, the normalized equivalent hydraulic conductivity values (K_{eq}/K_0) of the axial column model calculated using the floating spheres model match rather well the experimental ones. We can observe that the use of this model allows to replicate the initial drop in permeability by taking into account not only the porosity, but also the specific surface of the precipitates generated. In other words, smaller spheres have a higher area-to-volume ratio and this leads a significant increase in specific surface at the beginning of the test, even though the rate of precipitation remains constant throughout.

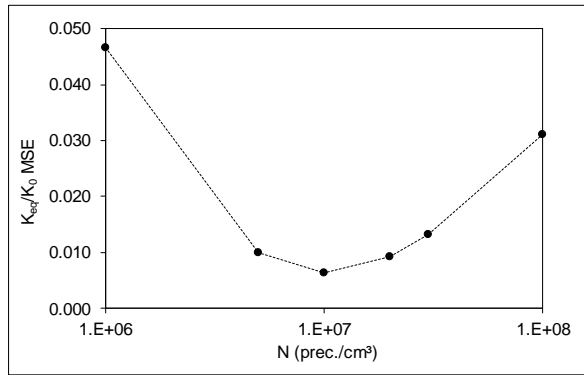


Figure 5.6: MSE between modeled and experimental values of K_{eq}/K_0 for the axial column as a function of the set precipitates density

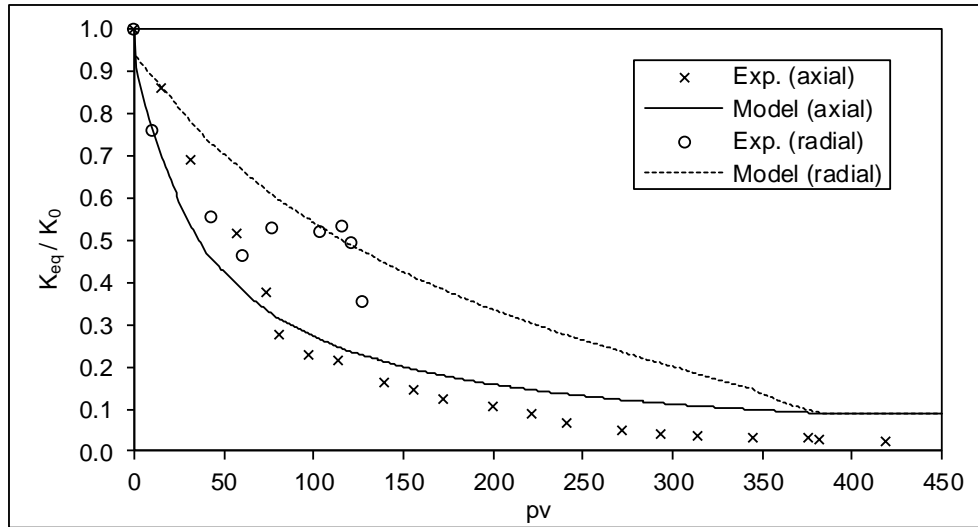


Figure 5.7: Comparison between the experimental and the modeled K_{eq}/K_0 values for the axial and radial filters

Also shown in Figure 5.7 are the measured K_{eq}/K_0 values for the radial column along with those calculated using Eq. 11 (the R_{ext}/R_{int} ratio of the experimental column was of 6.5). Although the number of data points are limited due to an early failure of the radial filter in the laboratory associated with hydraulic short circuits (de Repentigny et al., 2018b), it can be observed that both sets overlap in certain areas. However, comparing both predictive curves, while the two endpoints for each curve coincide, the decline in hydraulic performance is delayed in the radial filter. For example, for a set lower limit of K_{eq}/K_0 of 20%, which could correspond to a criterion of filter material replacement, the radial filter is predicted to last 2 times longer (301 pv) than the axial filter (150 pv). Note that the geometry of the radial filter, notably the R_{ext}/R_{int} ratio (Courcelles, 2012), can have an incidence and further testing in differently-shaped radial filters is necessary to validate the model used to predict hydraulic performances.

5.4 Conclusion

A geochemical model was developed and was able to predict the results of an axial column test where Co- and Ni-contaminated water was filtered through a granular MgO media. Aside from the main chemical calculations (speciation, kinetics, precipitation), this advective model also takes into account the pore reduction and associated shorter residence time caused by the gradual clogging, mainly by goethite. Considering the amount of precipitates generated, the equivalent hydraulic conductivity was satisfactorily modeled using the ‘floating spheres’ model and the Kozeny-Carman

equation. By using these results and changing the filter's geometry, equivalent hydraulic conductivity values could be determined for theoretical radial centripetal filters and it was found that this change of configuration has the potential to significantly delay the decline in hydraulic performances. While comparison with preliminary experimental data was promising, further testing is necessary to determine if the chemical and hydraulic predictions made using this model really match those of a real radial filter.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Quebec Fonds de Recherche Nature et Technologies, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and BluMetric Environmental Inc. for supporting this research.

5.5 Literature cited

- Beukes, J., Giesekke, E., & Elliott, W. (2000). Nickel retention by goethite and hematite. *Minerals Engineering*, 13(14-15), 1573-1579.
- Bildstein, O. (1998). *Modélisation géochimique des interactions eau-gaz-roche Application a la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques*. (Doctoral thesis), Université de Strasbourg 1 (in French), Strasbourg, France.
- Calugaru, I. L., Neculita, C. M., Genty, T., Bussière, B., & Potvin, R. (2016). Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *Journal of hazardous materials*, 310(Supplement C), 48-55.
- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., & Silva, V. (2010). Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *Journal of hazardous materials*, 181(1), 923-930.
- Chapuis, R. P., & Aubertin, M. (2003). On the use of the Kozeny Carman equation to predict the hydraulic conductivity of soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(3), 616-628.
- Cortina, J.-L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J., & Ayora, C. (2003). Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: Evidence from column experiments. *Environmental science & technology*, 37(9), 1971-1977.
- Courcelles, B. (2012). Radial Filtration in Permeable Reactive Barriers. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*, 1(1), 107-113.

- Courcelles, B., Modaressi-Farahmand-Razavi, A., Gouvenot, D., & Esnault-Filet, A. (2011). Influence of Precipitates on Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barrier Filters. *International Journal of Geomechanics*, 11(2), 142-151.
- de Repentigny, C., & Courcelles, B. (2014). A simplified model to predict clogging of reactive barriers. *Environmental Geotechnics*, 3(3), 166-177.
- de Repentigny, C., Courcelles, B., & Zagury, G. J. (2018a). Spent MgO-carbon refractory bricks as a material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(23), 23205–23214.
- de Repentigny, C., Zagury, G. J., & Courcelles, B. (2018b). Centripetal filtration to improve the lifetime of a MgO recycled refractory filter: observations and technical challenges. *Manuscript submitted for publication*.
- ITRC. (2011). *Permeable Reactive Barrier: Technology Update* (PRB-5). Retrieved from Washington, D.C.:
- Kosmulski, M. (2009). pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2), 439-448.
- Lasaga, A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, 89(B6), 4009-4025.
- Lasaga, A. C. (1995). Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 31(1), 23-86.
- Lasaga, A. C. (1998). *Kinetic theory in the earth sciences*: Princeton University Press.
- Macías, F., Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Pérez-López, R., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2012). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of the total environment*, 433, 323-330.
- Millero, F. J., Sotolongo, S., & Izaguirre, M. (1987). The oxidation kinetics of Fe (II) in seawater. *Geochimica et cosmochimica acta*, 51(4), 793-801.
- Morgan, J. J., & Stumm, W. (1964). Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *Journal of Colloid Science*, 19(4), 347-359.
- Navarro, A., Chimenos, J. M., Muntaner, D., & Fernandez, A. I. (2006). Permeable Reactive Barriers for the Removal of Heavy Metals: Lab-Scale Experiments with Low-Grade Magnesium Oxide. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 26(4), 142-152.

- Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S., & Tsakiridis, P. E. (2006). Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent. *Minerals Engineering*, 19(11), 1204-1211.
- Padmanabham, M. (1983). Comparative study of the adsorption-desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II) and lead (II) at the goethite solution interface. *Soil Research*, 21(4), 515-525.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. (2013). *Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations* (2328-7055). Retrieved from
- Pokrovsky, O. S., & Schott, J. (2004). Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et cosmochimica acta*, 68(1), 31-45.
- Rötting, T. S., Ayora, C., & Carrera, J. (2008). Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using caustic magnesia (MgO): Particle size effects. *Environmental science & technology*, 42(24), 9370-9377.
- Rötting, T. S., Cama, J., Ayora, C., Cortina, J.-L., & De Pablo, J. (2006). Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: Column experiments. *Environmental science & technology*, 40(20), 6438-6443.
- Schiller, J. E., Tallman, D. N., & Khalafalla, S. E. (1984). Mineral processing water treatment using magnesium oxide. *Environmental progress*, 3(2), 136-141.
- Sigel, H. (2000). Manganese in natural waters and earth's crust: Its availability to organisms. In *Metal ions in biological systems* (pp. 49-82): CRC Press.
- Terringo III, J. (1987). Magnesium Hydroxide Reduces Sludge/Improves Filtering. *Pollution Engineering*, 19, 78-83.
- USEPA. (2008). *Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites* (EPA 542-R-08-002).

CHAPITRE 6 DISCUSSION

Cette thèse est une suite logique de la thèse de Courcelles (2007) où l'effet du colmatage par la calcite et les hydroxides de métaux pour des colonnes de MgO était étudié et prédit à l'aide d'un modèle géochimique semblable. Déjà durant cette dernière thèse, l'écoulement radial était envisagé comme un moyen d'augmenter la durée de vie de ces filtres et, dans Courcelles (2012), les premières bases théoriques pour ce phénomène étaient établies. Les présents travaux diffèrent puisque, en raison de la haute pureté du MgO utilisé, la calcite n'était pas précipitée et des considérations supplémentaires devaient être prises en compte pour prédire le colmatage, comme le taux d'oxydation du fer et sa précipitation subséquente. De plus, les travaux préliminaires sur l'écoulement radial, portaient sur le gain potentiel au niveau chimique pour un cas d'adsorption de l'arsenic sur un réactif d'alumine, mais pas pour le phénomène de précipitation en particulier. Des équations avaient aussi été développées pour prédire la conductivité hydraulique « équivalente » d'un filtre centripète par rapport à un filtre axial et prévoir que la perte de charge pouvait être grandement réduite. Dans cette thèse, des données expérimentales préliminaires et la construction d'un modèle géochimique renforcent cette hypothèse. Ce chapitre se veut une discussion chapitre par chapitre des travaux de la thèse incluant les conclusions tirées, les contributions apportées et les recommandations à émettre.

6.1 Caractérisation du réactif et essai en petite colonne

Ce sujet a été abordé dans le chapitre 3. Lors de ces travaux, on a préparé le réactif à partir des briques réfractaires magnésie (broyage, nettoyage), on a procédé à un essai en batch avec de l'eau synthétique contaminée pour observer les cinétiques de réaction et on a procédé à un essai en colonne à échelle réduite pour tester la durée de vie du matériau en filtration. Les composantes de cette colonne sont illustrées à la Figure 6.1 suivante.

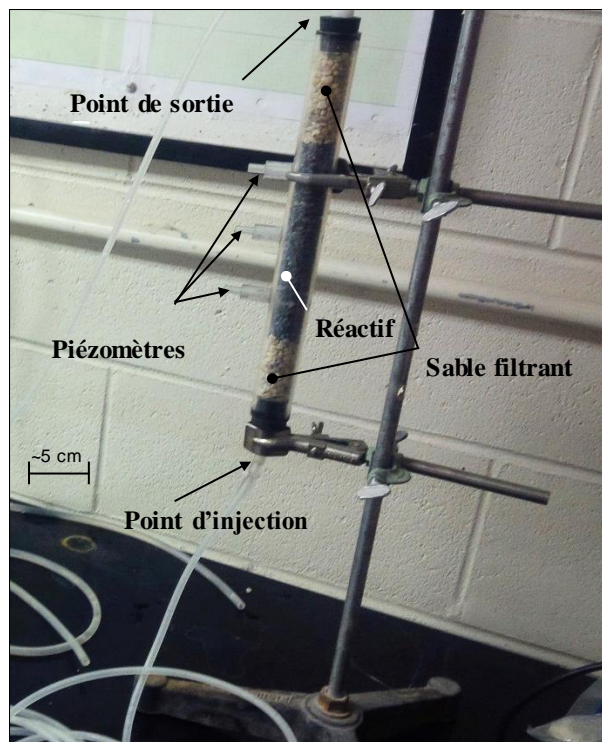


Figure 6.1 : Configuration de la colonne à petite échelle

Le matériau a été caractérisé pour sa granulométrie, sa minéralogie, sa surface spécifique, ainsi que sa capacité tampon. Entre autres, les résultats montrent que l'étape de lavage à l'eau du robinet a été efficace puisqu'il ne reste plus que 0,6 % de graphite dans le matériau et qu'il ne contient que 1,5 % de particules dont le diamètre est inférieur à 630 microns.

L'essai en batch à un ratio de 50 g de réactif pour 250 mL d'eau contaminée a permis d'atteindre un pH à l'équilibre de 10, donc contrôlé par la dissolution du MgO, après environ 8 heures. Le fer s'est rapidement complètement oxydé et a précipité en moins d'une heure. Les concentrations de nickel et de cobalt ont aussi atteint leur minimum après une heure de brassage, mais ces éléments étaient toutefois toujours détectés à la fin de l'essai à 0,05 mg/L pour le Ni et 0,1 mg/L pour le Co. Cette valeur pour la teneur en nickel respecte le critère du MOE (2011) présenté en introduction, mais celle-ci est de deux fois supérieure à ce seuil. À la fin du test, les concentrations de calcium se sont mises à diminuer et ce phénomène a été expliqué par la précipitation de calcite. En effet, comme le montrent les valeurs croissantes de ORP dans la dernière portion du test, les flacons étaient exposés à l'air ambiant et la disponibilité constante de CO₂ atmosphérique a permis un apport soutenu d'alcalinité ce qui a mené à la formation de CaCO₃. Compte tenu que le pH à

l'équilibre est de 10, il n'est pas prévu que la calcite précipite dans le filtre s'il n'est pas exposé à l'atmosphère comme dans les colonnes ou les BPR (Courcelles et al. 2011).

Cela a été confirmé lors de l'essai en colonne à petite échelle où les concentrations sortantes de calcium étaient constantes et similaires aux concentrations d'entrée. Cet essai a été mené avec un temps de résidence initial de 130 minutes. Les résultats montrent un pH initial satisfaisant de 9,7 à la sortie accompagné d'une faible concentration de cobalt à 0,01 mg/L, respectant ainsi le critère de 0,052 mg/L. Le nickel et le fer étaient retenus en grande partie et n'étaient pas détectés dans cette portion du test. Ceci suggère qu'un autre phénomène que la précipitation de l'hydroxyde de cobalt, tel qu'encouragé dans l'essai en batch, prend place au sein de la colonne. Il n'a pas été possible d'identifier de phase de nickel ou de cobalt au XRD étant donné l'écrasante présence de goethite et d'hydroxydes de fer dans les échantillons et il est donc difficile de dire si de tels précipités ou co-précipités de nickel se sont formés. Par exemple, Rötting et al. (2008) rapportent la formation de carbonates avec hydroxydes $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Il peut aussi avoir été adsorbé sur les précipités de fer s'accumulant dans la colonne, où le ratio solide/eau était beaucoup plus élevé que dans l'essai en batch.

C'est après avoir filtré environ 200 volumes de pores (le volume initial, puisque les précipités les remplissent durant le test) que les performances chimiques du filtre ont diminué. Le pH a chuté drastiquement de 9,2 à 7,5 ce qui s'est accompagné d'une légère percée des concentrations de fer. Le débit a alors été réduit afin de tenter de prolonger la durée de la colonne, mais plutôt en vain. Le pH a fait une remontée à 8,9 mais a continué à descendre pour atteindre 5,9 après 380 volumes de pores à la fin de l'essai. Parallèlement, les concentrations de nickel, de cobalt, et de fer se sont mises à augmenter dans l'eau à la sortie. Les observations au SEM-FEG après avoir démonté la colonne montraient clairement que les grains de MgO étaient complètement recouverts d'une panoplie de précipités, surtout de la goethite et des hydroxydes de fer, qui formaient une barrière à la diffusion de l'eau dans les grains de magnésie. Cette chute soudaine du pH dans les colonnes de MgO a aussi été observée par Rötting et al. (2006) et dans les travaux du chapitre 5 et la cause de ce phénomène n'est pas claire pour le moment. Comme il n'y a pas de signe annonciateur, il sera important dans les travaux futurs d'en étudier les causes afin de prévenir de façon adéquate la durée du filtre. On peut avancer que la passivation atteint un seuil « critique » au-delà duquel la dissolution de la magnésie est grandement diminuée.

La durée de vie chimique de la colonne est relativement faible quand on compare avec la colonne axiale à l'échelle pilote du chapitre 5, qui a maintenant un pH élevé durant environ 375 volumes de pores, et ce, pour des porosités similaires de 0,43 à petite échelle et de 0,49 à échelle pilote. Cette différence est probablement attribuable à l'effet d'échelle, c'est-à-dire au faible diamètre de 25 mm la petite colonne qui a pu favoriser la création de courts-circuits hydrauliques le long des parois.

Les calculs de conductivités hydrauliques durant l'essai ont montré une chute importante de la perméabilité durant les 100 premiers volumes de pore passant de $2,3 \times 10^{-3}$ à $4,8 \times 10^{-4}$ m/s. Les valeurs ont ensuite diminué plus lentement et ont atteint $4,1 \times 10^{-4}$ m/s à la fin de l'essai. Cette rapide baisse de la perméabilité avait aussi été notée par Courcelles et al. (2011) et n'est pas causée par un plus grand taux d'accumulation des précipités au début de l'essai. Plutôt, ce serait dû au nombre et à la géométrie des précipités. Selon la théorie des sphères flottantes de Bildstein (1998), une certaine quantité de précipités par cm^3 d'eau est générée dans les pores du MgO au départ. Par la suite, chacune de ces particules grossit avec la génération de nouveaux précipités. Puisque le ratio surface/volume pour les plus petites sphères est plus élevé, la surface totale en contact avec l'eau filtrée augmente de façon plus importante au début du test.

6.2 Essais en colonnes radiale et axiale

Ce sujet a été abordé dans le chapitre 4. Des essais à échelle pilote (diamètres de colonne de 20 cm) ont été effectués afin de comparer l'efficacité des filtrations axiale et centripète. Dans le filtre axial, comme pour la colonne à petite échelle, le réactif a été placé entre deux lits de sable filtrant et l'eau était injectée du bas vers le haut. Trois piézomètres sous forme de tube transparents étaient placés avant, dans et après le réactif et un point de prélèvement pour le pH et l'échantillonnage était placé juste à la sortie du réactif. Ces éléments sont illustrés à la Figure 6.2 ci-dessous. Notons que, étant donné la présence de graphite hydrophobe, le réactif a été pré-trempé au moins 24 h dans de l'eau désaérée et a été mis en place en le noyant sous une hauteur d'eau désaérée déjà introduite dans la colonne. Ceci s'est fait avec minutie à l'aide d'une cuillère ou d'une truelle sans laisser tomber les réactifs dans l'eau pour éviter la ségrégation granulométrique.

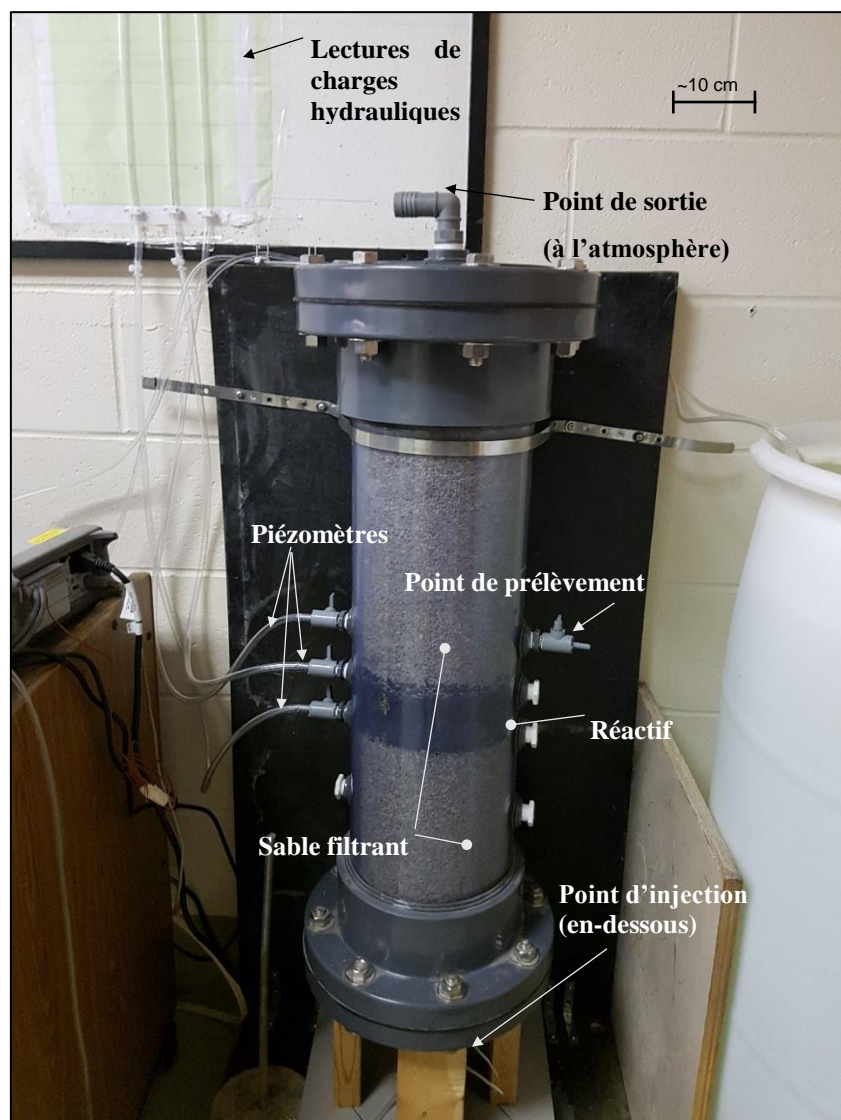


Figure 6.2 : Colonne axiale à échelle pilote

Pour ce qui est du filtre centripète, l'eau est aussi injectée par le bas et un lit de sable drainant remplit la portion inférieure de la colonne. La portion radiale de l'écoulement se trouve dans le haut de la colonne où deux anneaux concentriques de matériaux se trouvent, soit un anneau de sable drainant à l'extérieur et un anneau de réactif à l'intérieure d'une hauteur de 13,5 cm. La mise en place de ces anneaux est illustrée à la Figure 6.3. L'anneau de réactif repose sur une plaque de plastique circulaire du même diamètre afin d'empêcher la composante axiale de l'écoulement. Le but de cette configuration est de diriger l'eau vers l'anneau extérieur de sable filtrant où les charges hydrauliques s'uniformiseront en raison du contraste de perméabilité avec le réactif, plus fin. Ainsi, l'eau remonte dans le lit de sable pour se distribuer dans l'anneau extérieur de sable filtrant, migre

de façon horizontale à travers le filtre vers le centre où elle entre dans une crépine de PVC avant d'être évacuée par le haut. Une mince couche de bentonite a aussi été appliquée sous le couvert supérieure de la colonne afin d'éviter de créer un écoulement préférentiel sur sa surface. Comme les pertes de charges prévues sont infimes pour le filtre radial, des capteurs de pression très sensibles ont été installés pour faire des mesures dans l'anneau extérieur de sable à 1/3 et 2/3 de sa hauteur aux côtés opposés de la colonne. L'ensemble des composantes de la colonne centripète est présenté à la Figure 6.4.

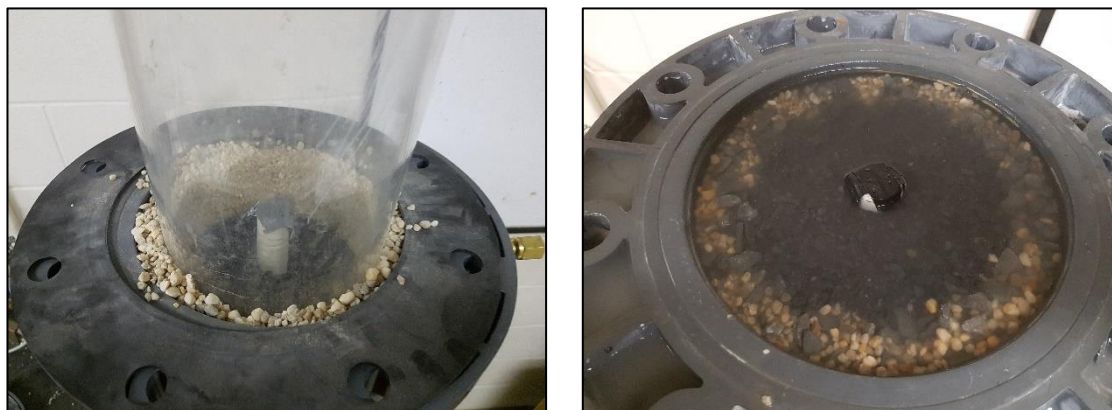


Figure 6.3 : Mise en place (à gauche) et résultat (à droite) des anneaux de sable filtrant et de réactif dans le filtre centripète

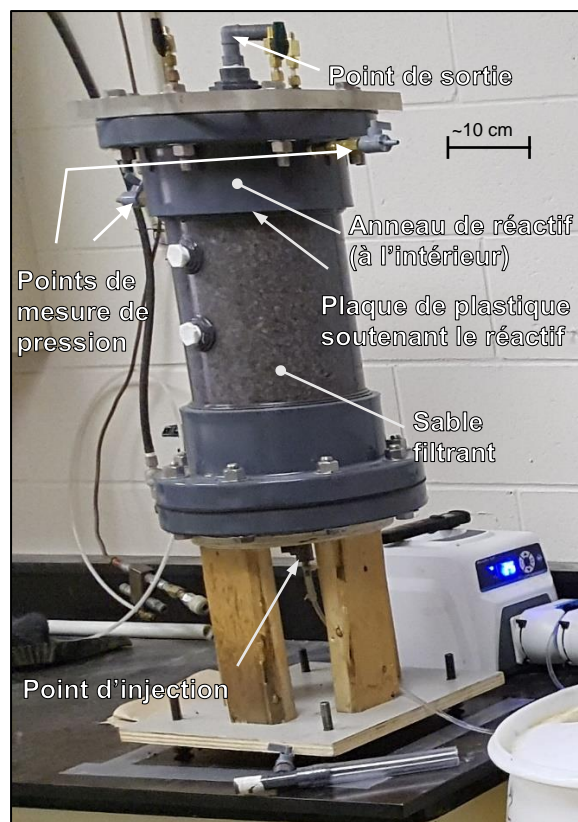


Figure 6.4 : Composantes du filtre centripète

La bonne performance chimique de la colonne axiale s'est maintenue durant 375 volumes de pores après quoi le pH a chuté de 9,9 à 6,9. Comme au chapitre 4, cette baisse de pH s'est accompagnée de percées de fer, de cobalt et de nickel et a été attribuée à la passivation des grains. Encore une fois, la perméabilité a chuté de façon importante dans les premiers 100 volumes de pores passant de $1,0 \times 10^{-2}$ à $2,5 \times 10^{-3}$ m/s pour atteindre $2,4 \times 10^{-4}$ m/s à la fin du test. Il n'est donc pas exagéré d'envisager une baisse de conductivité hydraulique de 1 à 2 ordres de grandeur pour les filtres de MgO, ce qui renforce l'idée que l'amélioration de sa performance hydraulique est nécessaire.

Après deux essais préliminaires et un essai complet, il n'a pas été possible d'induire un écoulement purement radial dans le filtre centripète et tout porte à croire qu'un court-circuit hydraulique, soit en haut de l'anneau de réactif, soit le long de la plaque, soit les deux, est à la source du problème. En effet, durant l'essai final, le pH s'est mis à baisser beaucoup plus tôt, soit de 9,2 à 7,0 après 60 volumes. Il a quelque peu remonté (jusqu'à 8,8) après avoir diminué le débit, mais a rapidement baissé à 6,9 après 116 volumes de pores à la fin du test. Le premier indice de court-circuit hydraulique est la différence entre les calculs de conductivité hydraulique initiaux pour les capteurs

de pression bas ($1,4 \times 10^{-3}$ m/s) et haut ($2,2 \times 10^{-3}$ m/s). Pour un matériau relativement uniforme, on se serait attendu à des valeurs plus rapprochées et le fait qu'elles passent environ du simple au double selon la hauteur de mesure indique la présence d'une composante verticale de l'écoulement. Notons que l'ordre de grandeur qui sépare les valeurs de conductivité hydraulique des filtres axial et radial est probablement dû aux pertes de charge dans la crépine au centre du filtre centripète. Le deuxième indice de court-circuit vient des résultats de l'essai à la rhodamine effectué à la fin de l'essai pour lequel la concentration de traceur a été mesurée à son maximum après avoir fait circuler 200 mL d'eau. Nonobstant le sable filtrant, ce volume est moins important que le volume de pores total du réactif de 1400 mL, ce qui montre clairement la présence d'un court-circuit. Finalement, les précipités de fer ont pu être observés au démantèlement de la colonne centripète et ils étaient concentrés sur la plaque à la base de l'anneau de réactif et en surface, sous la couche de bentonite (voir Figure 6.5).



Figure 6.5 : Indications de précipitation préférentielle dans le filtre centripète sur la plaque soutenant le réactif et en surface

Malgré cela, des données préliminaires de conductivité hydraulique ont pu être obtenues durant le colmatage qui se produisait lorsque le filtre retenait une bonne partie des métaux au début du test. Sans trop s'avancer compte tenu de la faible quantité de données, on semble observer une baisse plus douce de perméabilité que dans le cas axial. Ces données auront aussi servi à évaluer les prédictions du modèle géochimique développé au chapitre 6.

Théoriquement, une solution à ce problème serait d'augmenter grandement la conductivité hydraulique de l'anneau extérieur afin de créer un contraste de perméabilités encore plus important avec le réactif et assurer une distribution de la charge hydraulique à l'entrée du MgO. De façon

pratique, cette solution est peu envisageable puisque les deux matériaux doivent être compatibles au niveau granulométrique pour éviter le mélange et la migration des particules, ce qui limite l'écart de perméabilités possible. Plutôt, le réactif devrait être compris dans un treillis cylindrique rigide, pour maintenir sa forme cylindrique, qui serait entouré d'un vide offrant le moins de résistance possible à l'écoulement. Toutefois, les ouvertures de ce treillis devraient être assez grandes afin de ne pas se colmater avant le réactif, mais assez petites pour empêcher la migration de particules fines de MgO et empêcher sa déstructuration.

6.3 Modélisation du traitement et du colmatage

Ce sujet a été traité dans le chapitre 5 consacré au développement d'un modèle permettant de recréer les résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4. Les calculs géochimiques sont réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC (Parkhurst and Appelo 2013). En plus de la composition initiale de l'eau synthétique, les autres paramètres entrés dans le modèle étaient les cinétiques de réaction (dissolution de la brucite, oxydation du fer et oxydation du manganèse) et la possibilité de précipiter plusieurs phases solides à l'équilibre, soit la goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$, le Ni(OH)_2 et le Co(OH)_2 .

Une première simulation en batch a été réalisée afin d'ajuster la surface réactive (A) du MgO. Les conditions de l'essai en batch du chapitre 4 (250 mL d'eau pour 50 g de réactif) ont été recréées et plusieurs simulations à différentes valeurs A ont été réalisées. En prenant l'évolution du pH et de la concentration de Fe^{2+} en début d'essai comme paramètres de calage, une surface de 2 m² pour 50 g de réactif a été retenue, normalisée à une surface spécifique réactive de 0,04 m²/g. Les données expérimentales en fin d'essai n'ont pas été retenues pour le calage compte tenu du phénomène de dissolution du CO₂ atmosphérique dont il a été question dans la discussion du chapitre 4.

Cette surface spécifique a par la suite été appliquée à un modèle advectif unidimensionnel de 10 cellules de même volume pour recréer les résultats observés lors de l'essai en colonne axiale du chapitre 5. Le temps de résidence dans chaque cellule était ajusté en fonction de la réduction des volumes de pore causée par l'apparition de précipités. Dans la première portion du test où le pH de l'eau à la sortie était en équilibre avec la brucite, le modèle prédit très bien les concentrations de fer et le pH et plutôt bien les concentrations de calcium. Par contre, les concentrations calculées de cobalt (0,28 mg/l) et de nickel (0,11 mg/l) surestimaient les teneurs obtenues expérimentalement, surtout pour le cobalt (Co non détecté à 0,02 mg/l; Ni non détecté à 0,09 mg/l). Ceci renforce

l'hypothèse évoquée plus haut que la précipitation d'hydroxydes monométalliques n'est pas suffisante pour prédire l'efficacité du traitement au MgO.

Étant donné que les deux filtres avaient la même quantité de réactif à des porosités similaires (0,51 pour le radial, 0,49 pour l'axial) et que le débit était le même dans les deux cas, le temps de contact total entre l'eau contaminée et le réactif est le même. On peut en déduire que la performance chimique dans les deux cas devrait être la même et, pour cette raison, les résultats de la modélisation ont aussi été comparés aux données de l'essai en filtre centripète. Comme mentionné dans la discussion du chapitre 4, la quantité de données pour cet essai est limitée, mais on peut tout de même observer que le modèle prédit bien les propriétés de l'eau filtrée avant l'effet des courts-circuits hydrauliques.

Afin de simuler la chute soudaine du pH après 375 volumes de pores dans la colonne axiale, une quantité limitée de MgO a été introduite dans le modèle. En ajustant cette quantité à 0,25 mol/kg, la dissolution complète du réactif disponible dans le modèle coïncide avec les données expérimentales et entraîne une baisse subite du pH après 385 volumes de pores. Toutefois, le pH calculé à partir de ce point est beaucoup plus bas, soit de 3,7 ce qui correspond au pH de l'eau à l'entrée. Ceci indique que les phases à l'équilibre qui ont précipité dans le filtre, la goethite, le $\text{Co}(\text{OH})_2$ et le $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ne sont pas présents en quantité suffisante ou n'ont pas le pouvoir de neutralisation pour rehausser le pH près des valeurs expérimentales qui se maintiennent entre 6 et 7. Encore une fois, il s'agit d'une autre démonstration de la nécessité d'étudier l'ensemble des réactions géochimiques prenant place dans un filtre de MgO, notamment en identifiant tous les précipités et co-précipités possibles en fonction de la composition de l'eau et en analysant les interactions entre les précipités formés et les ions en solution.

Les calculs de prédiction de la conductivité hydraulique se sont faits à partir des volumes de précipités dans les cellules du modèle, principalement de la goethite qui prédomine. Pour chaque cellule « n », la conductivité hydraulique a été calculée aux différents pas de temps en utilisant la formule de Kozeny-Carman telle que présentée à l'Eq. 6.1. La surface spécifique initiale pour cette formule S_0 est différente de la surface réactive (A) et a été calculée à partir de la distribution granulométrique du matériau (Chapuis and Aubertin 2003). En recalculant le volume des vides dans chaque cellule en déduisant le volume des précipités, il est possible de mettre à jour la porosité ϕ_n . Pour ce qui est de la surface spécifique, elle est calculée en utilisant la théorie des sphères

flottantes de Bildstein (1998) selon laquelle un nombre défini de précipités sphériques est généré par volume d'eau dans les pores. Ces sphères augmentent ensuite de volume à mesure que des nouveaux précipités sont créés. La surface spécifique S_n est donc mise à jour en additionnant la surface de ces sphères à la surface initiale S_0 . Finalement, la conductivité hydraulique « équivalente » pour l'ensemble des 10 cellules est calculée en se servant de la formule $K_{eq,ax} = L/(\Sigma L/10 / K_n)$. C'est cette valeur qui est comparée aux conductivités hydrauliques expérimentales qui sont calculées à partir des mesures de piézomètres placés de part et d'autre du réactif.

Eq. 6.1

$$K_n = K_0 \left(\frac{S_0}{S_n} \right)^2 \frac{\left(\frac{\varphi_n}{\varphi_0} \right)^3}{\left(\frac{1 - \varphi_n}{1 - \varphi_0} \right)^2}$$

Afin de caler le modèle sur les données expérimentales du filtre axial, on a fait varier la valeur de la densité de précipités générés pour les sphères flottantes « N » en minimisant l'erreur quadratique moyenne entre les deux jeux de données. La valeur optimale de N obtenue de 10^7 préc/cm³ est du même ordre de grandeur des valeurs retenues pour des modèles similaires antérieurs (Courcelles et al. 2011; de Repentigny and Courcelles 2014). Les valeurs calculées recréent assez bien les conductivités hydrauliques expérimentales pour le filtre axial, notamment l'allure générale de la courbe qui chute rapidement dans la première portion de l'essai et qui se stabilise par la suite.

De plus, les mêmes valeurs de conductivité hydrauliques calculées ont été utilisées pour prédire la performance du filtre centripète. Pour ce faire, l'anneau de réactif a aussi été divisé en 10 cellules de même volume. Celles-ci ont pris la forme d'anneaux cylindriques concentriques d'épaisseurs radiales augmentant à mesure qu'on s'approche du centre du filtre afin de conserver le même volume pour chacune d'entre elles. En appliquant la loi de Darcy à l'écoulement centripète (voir les calculs au chapitre 5), on peut calculer la conductivité hydraulique équivalente du filtre radial avec la formule de l'Eq. 6.2.

Eq. 6.2

$$K_{eq_{rad.}} = \frac{\ln(R_{ext}/R_{int})}{\sum_n \left(\frac{\ln(r_{ext}/r_{int})}{K} \right)}$$

Les calculs ainsi faits recourent partiellement les données expérimentales préliminaires de perméabilité pour le filtre radial, mais il est difficile de se prononcer sur sa fidélité en raison de la quantité limitée de données disponibles et des difficultés techniques rencontrées durant l'essai. Cependant, les prédictions de la conductivité hydraulique pour le filtre centripète sont très avantageuses si on les compare au filtre axial. Les deux courbes ont le même point de départ, la conductivité hydraulique du matériau sans précipités, et le même point d'arrivée, la conductivité hydraulique du matériau colmaté à la fin de l'essai. C'est l'évolution des valeurs entre ces deux points qui est profitable au filtre centripète puisqu'il retarde très clairement la réduction de la conductivité hydraulique équivalente. Par exemple, si on pose un seuil critique de remplacement du réactif lorsqu'il atteint 20% de sa conductivité hydraulique initiale, la durée de vie du filtre peut être augmentée d'un facteur de 2 simplement en modifiant l'écoulement axial à un écoulement centripète.

CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La magnésie est un matériau de barrière perméable réactive de premier choix pour traiter le nickel et le cobalt dans les eaux souterraines puisqu'il permet de les rabattre à des niveaux très faibles respectant les normes qui peuvent être particulièrement sévères. Son mécanisme de rétention prévu est la précipitation d'hydroxydes monométalliques et elle prend vraisemblablement place, mais elle ne peut expliquer complètement les taux d'enlèvement observés expérimentalement. D'autres phénomènes qui doivent être étudiés plus en profondeur, comme la co-précipitation et l'adsorption, augmentent d'autant plus l'efficacité du filtre de MgO. De tels paramètres devraient par la suite être intégrés au modèle géochimique. Aussi, les phénomènes menant à la chute soudaine de performance, non seulement la déplétion de réactif, devraient être étudiés afin de pouvoir recréer les conditions chimiques observées dans l'eau filtrée. Ceux-ci peuvent inclure les cinétiques d'hydratation, de dissolution et de diffusion du MgO, notamment à travers une couche de précipités.

L'accumulation de précipités provoque une importante chute initiale de la conductivité hydraulique dans le filtre, suivi d'une baisse plus faible, un comportement assez bien recréé à l'aide du modèle de Kozeny-Carman – sphères flottantes utilisé dans cette thèse. Toutefois, des travaux devraient être effectués sur l'applicabilité de ce modèle et l'explication des disparités toujours observées entre les courbes modélisée et expérimentale. Ses paramètres (la géométrie des précipités, leur nature « flottante », le nombre et la localisation des sites de nucléation, etc.) sont à justifier.

Les briques réfractaires usées de graphite-magnésie se sont avérées une source alternative de MgO qui est parfois boudée en raison de son coût relativement élevé. Il est toutefois nécessaire de poursuivre les recherches sur ce réactif afin de pouvoir l'appliquer à plus grande échelle. On doit tenir compte des réserves disponibles et de leur localisation. De plus, une analyse économique sur son application devra inclure les coûts de préparation, de transport et de mise en place du réactif.

Finalement, simplement en modifiant l'écoulement d'un filtre de magnésie, sans augmenter la quantité de réactif utilisé, sans diminuer le débit de filtration et sans ajouter d'étapes de traitement, il est possible de retarder grandement la baisse de conductivité hydraulique. Pour une même quantité de précipités, la filtration centripète a le potentiel de repousser le seuil de colmatage qui nécessiterait le changement du réactif ou qui pourrait provoquer un contournement de la barrière perméable réactive par le panache de contamination souterraine. Pour mener des travaux

expérimentaux sur le filtre centripète, de nouvelles colonnes devront être construites en maximisant le contraste de perméabilité entre l'anneau extérieur et celui de réactif, par exemple en laissant un espace libre sur le pourtour. Dans ce cas, un nouveau modèle d'écoulement et de transport des solutés devrait tenir compte de l'évolution des pressions dans cet anneau extérieur en écoulement libre, par l'équation de Navier-Stokes, par exemple. Ces essais devraient être effectués sur différentes géométries (hauteur, R_{ext}/R_{int}) de filtres et, éventuellement, sur d'autres réactifs pour lesquels le colmatage peut être un problème.

BIBLIOGRAPHIE

- Alloway, B. J. (2013). Sources of heavy metals and metalloids in soils. In *Heavy metals in soils* (pp. 11-50): Springer.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., & Nichols, M. C. (2005). *Handbook of Mineralogy*. Chantilly, VA 20151-1110, USA.
- Aphane, M. E. (2007). *The hydration of magnesium oxide with different reactivities by water and magnesium acetate*. (Master of Science in Chemistry), University of South Africa,
- Beukes, J., Giesekke, E., & Elliott, W. (2000). Nickel retention by goethite and hematite. *Minerals Engineering*, 13(14-15), 1573-1579.
- Bhatti, A., Dollimore, D., & Dyer, A. (1984). Magnesia from seawater: a review. *Clay minerals* 19(5), 865.
- Bildstein, O. (1998). *Modélisation géochimique des interactions eau-gaz-roche Application a la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques*. (Doctoral thesis), Université de Strasbourg 1 (in French), Strasbourg, France.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, C. W. T., Bennett, T. A., & Puls, R. W. (2000). Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of contaminant hydrology*, 45(1), 123-137.
- Calugaru, I. L., Neculita, C. M., Genty, T., & Zagury, G. J. (2018). Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *Journal of Environmental Management*, 212, 142-159.
- Calugaru, I. L., Neculita, C. M., Genty, T., Bussière, B., & Potvin, R. (2016). Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *Journal of hazardous materials*, 310(Supplement C), 48-55.
- Canterford, J. (1985). Magnesia—An important Industrial Mineral: A Review of Processing Options and Uses. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2(1-2), 57-104.
- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., & Silva, V. (2010). Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *Journal of hazardous materials*, 181(1), 923-930.

- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Macías, F., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2009). Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Applied geochemistry*, 24(12), 2301-2311.
- Chapuis, R. P., & Aubertin, M. (2003). On the use of the Kozeny Carman equation to predict the hydraulic conductivity of soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(3), 616-628.
- Chimenos, J., Fernandez, A., Villalba, G., Segarra, M., Urruticoechea, A., Artaza, B., & Espiell, F. (2003). Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. *Water research*, 37(7), 1601-1607.
- Cortina, J.-L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J., & Ayora, C. (2003). Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: Evidence from column experiments. *Environmental science & technology*, 37(9), 1971-1977.
- Courcelles, B. (2007). *Étude du comportement physico-chimique des filtres de barrières perméables réactives : Modélisation et expérimentation à l'échelle pilote (thèse de doctorat)*. École centrale de Paris (in French),
- Courcelles, B. (2012). Radial Filtration in Permeable Reactive Barriers. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*, 1(1), 107-113.
- Courcelles, B., Modaressi-Farahmand-Razavi, A., Gouvenot, D., & Esnault-Filet, A. (2011).. Influence of Precipitates on Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barrier Filters. *International Journal of Geomechanics*, 11(2), 142-151.
- Davies, P. J., & Bubela, B. (1973). The transformation of nesquehonite into hydromagnesite. *Chemical Geology*, 12(4), 289-300.
- de Repentigny, C., & Courcelles, B. (2014). A simplified model to predict clogging of reactive barriers. *Environmental Geotechnics*, 3(3), 166-177.
- de Repentigny, C., Courcelles, B., & Zagury, G. J. (2018). Spent MgO-carbon refractory bricks as a material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(23), 23205–23214.

- de Repentigny, C., Courcelles, B., & Zagury, G. J. (2018a). Spent MgO-carbon refractory bricks as a material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(23), 23205–23214.
- de Repentigny, C., Zagury, G. J., & Courcelles, B. (2018b). Centripetal filtration to improve the lifetime of a MgO recycled refractory filter: observations and technical challenges. *Manuscript submitted for publication*.
- del Valle-Zermeño, R., Giró-Paloma, J., Formosa, J., & Chimenos, J. (2015). Low-grade magnesium oxide by-products for environmental solutions: Characterization and geochemical performance. *Journal of Geochemical Exploration*, 152, 134-144.
- Demirci, A., Leu, F., & Bailey, F. J. (2012). Comparison of Radial and Axial Flow Chromatography for Monoclonal Antibody Downstream Processing at Bench and Pilot Scales. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8(4), 255-262.
- Esmaili, A., Mesdagh, A., & Vazirinejad, R. (2005). Chromium (III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process. *American Journal of Applied Sciences*, 2(10), 1471.
- Faghihi-Sani, M.-A., & Yamaguchi, A. (2002). Oxidation kinetics of MgO–C refractory bricks. *Ceramics International*, 28(8), 835-839.
- Garcia, M., Chimenos, J., Fernández, A., Miralles, L., Segarra, M., & Espiell, F. (2004). Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere*, 56(5), 481-491.
- Gibert, O., de Pablo, J., Luis Cortina, J., & Ayora, C. (2003). Evaluation of municipal compost/limestone/iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in-situ acid mine drainage treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78(5), 489-496.
- Green, J. (1983). Calcination of precipitated Mg(OH)₂ to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO. *Journal of Materials Science*, 18(3), 637-651.
- Gustafsson, J. (2011). Visual MINTEQ ver. 3.0. *KTH Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden. Based on de Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac KJ, MINTEQA2 ver. 4, 1991*.

- Gustavsson, P.-E., & Larsson, P.-O. (2001). Continuous superporous agarose beds in radial flow columns. *Journal of Chromatography A*, 925(1), 69-78.
- Hänchen, M., Prigiobbe, V., Baciocchi, R., & Mazzotti, M. (2008). Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science*, 63(4), 1012-1028.
- Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N., & Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2355-2388.
- ITRC. (2005). *Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions* (PRB-4). Washington, D.C.:
- ITRC. (2011). *Permeable Reactive Barrier: Technology Update* (PRB-5). Washington, D.C.:
- Jin, F., & Al-Tabbaa, A. (2014). Characterisation of different commercial reactive magnesia. *Advances in Cement Research*, 26(2), 101-113.
- Johnson, R., Blowes, D., Robertson, W., & Jambor, J. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Journal of contaminant hydrology*, 41(1-2), 49-80.
- Kojima, Y., Sadotomo, A., Yasue, T., & Arai, Y. (1992). Control of crystal shape and modification of calcium carbonate prepared by precipitation from calcium hydrogencarbonate solution. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 100(1165), 1145-1153.
- Kosmulski, M. (2009). pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2), 439-448.
- Lasaga, A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, 89(B6), 4009-4025.
- Lasaga, A. C. (1995). Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 31(1), 23-86.
- Lasaga, A. C. (1998). *Kinetic theory in the earth sciences*: Princeton University Press.
- Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2), 222-234.

- Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., Rötting, T. S., & Ayora, C. (2012). Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*, 104, 93-100.
- Macías, F., Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Pérez-López, R., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2012). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of the total environment*, 433, 323-330.
- Millero, F. J., Sotolongo, S., & Izaguirre, M. (1987). The oxidation kinetics of Fe (II) in seawater. *Geochimica et cosmochimica acta*, 51(4), 793-801.
- MOE. (2011). *Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act. Table 9 - Generic Site Condition Standards for Use within 30 m of a Water Body in a Non-Potable Ground Water Condition.*
- Morgan, J. J., & Stumm, W. (1964). Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *Journal of Colloid Science*, 19(4), 347-359.
- Nagajyoti, P., Lee, K., & Sreekanth, T. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, 8(3), 199-216.
- Navarro, A., Chimenos, J. M., Muntaner, D., & Fernandez, A. I. (2006). Permeable Reactive Barriers for the Removal of Heavy Metals: Lab-Scale Experiments with Low-Grade Magnesium Oxide. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 26(4), 142-152.
- Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, S. J., & Malina, G. (2014). An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*, 111, 243-259.
- Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S., & Tsakiridis, P. E. (2006). Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent. *Minerals Engineering*, 19(11), 1204-1211.
- Padmanabham, M. (1983). Comparative study of the adsorption-desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II) and lead (II) at the goethite solution interface. *Soil Research*, 21(4), 515-525.

- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. (2013). *Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations* (2328-7055).
- Pérez-López, R., Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., Román-Ross, G., Tucoulou, R. m., & Ayora, C. (2011). Mineralogy and Geochemistry of Zn-Rich Mine-Drainage Precipitates From an MgO Passive Treatment System by Synchrotron-Based X-ray Analysis. *Environmental science & technology*, 45(18), 7826-7833.
- Pokrovsky, O. S., & Schott, J. (2004). Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et cosmochimica acta*, 68(1), 31-45.
- Rocha, S. D., Mansur, M. B., & Ciminelli, V. S. (2004). Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(8), 816-821.
- Rötting, T. S., Ayora, C., & Carrera, J. (2008). Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using caustic magnesia (MgO): Particle size effects. *Environmental science & technology*, 42(24), 9370-9377.
- Rötting, T. S., Cama, J., Ayora, C., Cortina, J.-L., & De Pablo, J. (2006). Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: Column experiments. *Environmental science & technology*, 40(20), 6438-6443.
- Rötting, T. S., Thomas, R. C., Ayora, C., & Carrera, J. (2008). Passive Treatment of Acid Mine Drainage with High Metal Concentrations Using Dispersed Alkaline Substrate. *Journal of Environmental Quality*, 37, 10.
- Schiller, J. E., & Khalafalla, S. E. (1984). Magnesium Oxide for Improved Heavy Metals Removal. *Mining Engineering*, 36(2), 171-173.
- Schiller, J. E., Tallman, D. N., & Khalafalla, S. E. (1984). Mineral processing water treatment using magnesium oxide. *Environmental progress*, 3(2), 136-141.
- Shand, M. A. (2006). *The chemistry and technology of magnesia*: John Wiley & Sons.

- Sigel, H. (2000). Manganese in natural waters and earth's crust: Its availability to organisms. In *Metal ions in biological systems* (pp. 49-82): CRC Press.
- Švandová, M., Raschman, P., Doráková, A., Fedoročková, A., & Sučík, G. (2016). Testing of potential reactive materials for removal of heavy metals from contaminated water. *Acta Montanistica Slovaca*, 21(2), 120-128.
- Tallman, D. N., Pahlman, J. E., & Khalafalla, S. E. (1986). *Reclaiming heavy metals from wastewater using magnesium oxide*.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *Molecular, clinical and environmental toxicology* (pp. 133-164): Springer.
- Terringo III, J. (1987). Magnesium Hydroxide Reduces Sludge/Improves Filtering. *Pollution Engineering*, 19, 78-83.
- Tsaur, Y., & Shallcross, D. (1997). Comparison of simulated performance of fixed ion exchange beds in linear and radial flow. *Solvent extraction and ion exchange*, 15(4), 689-708.
- USEPA. (2008). *Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites* (EPA 542-R-08-002).
- Wildt, C., Gibert, O., Cortina, J. L., & Coscera, G. (2004). On-site remediation of chromium-contaminated sediments by combination of sediment washing and stabilization with magnesium oxide/limestone mixtures. *Journal of Soils and Sediments*, 4(3), 184-191
- Wray, J. L., & Daniels, F. (1957). Precipitation of calcite and aragonite. *Journal of the American Chemical Society*, 79(9), 2031-2034.
- Zagury, G. J., Colombano, S. M., Narasiah, K. S., & Ballivy, G. (1997). Neutralization of Acid Mine Tailings by Addition of Alkaline Sludges from Pulp and Paper Industry. *Environmental technology*, 18(10), 959-973.
- Zagury, G. J., Kulnieks, V. I., & Neculita, C. M. (2006). Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere*, 64(6), 944-954.

ANNEXE A – ARTICLE 4 : A SIMPLIFIED MODEL TO PREDICT CLOGGING OF REACTIVE BARRIERS

Cet article a été publié dans la revue Environmental Geotechnics en juin 2016 (volume 3, no 3, p. 166-177). Sa version publiée est jointe ici.

A simplified model to predict clogging of reactive barriers

1 **Carl de Repentigny** Eng, MEng

PhD Student, Department of Civil, Geology and Mining Engineering,
Polytechnique Montreal, Montreal, Canada

2 **Benoît Courcelles** Eng, PhD

Assistant Professor, Department of Civil, Geology and Mining
Engineering, Polytechnique Montreal, Montreal, Canada



A study was conducted to develop a simplified analytical model to predict the progression of a carbonate clogging front in permeable reactive barriers. Permeable reactive barriers constitute an in situ remediation technique for contaminated groundwater and are composed of reactive media (magnesium oxide in this study), whose hydraulic and chemical behaviours must be studied. Models generally used to predict their clogging are relatively complex and involve the classical advection-reaction-dispersion equation. As this equation is strongly non-linear when considering a variable porosity, a simplified model predicting the loss of hydraulic conductivity would allow an easier estimation of their longevity. In this work, the generation of precipitates is predicted using chemical reactions at equilibrium. The geometry of the precipitates is estimated applying the floating sphere model, and the hydraulic behaviour is simplified to two values of permeability in the initial and the clogged states. These values were estimated using the Kozeny-Carman relation, which predicts the hydraulic conductivity of porous media considering their porosity and specific surface. Using these hypotheses, one finds that the clogging front should advance at a constant rate given constant water flow rate. Model results were successfully compared with experimental data from three one-dimensional column filtration tests to confirm this finding.

Notation

Av_{CaO}	proportion of available quicklime in the reactive media
$H(t)$	total head loss in the filter as a function of the time
H_c	head loss in the clogged reactive media
H_0	head loss in the initial-state reactive media
$l(t)$	progression of the clogging front as a function of the time
k	global hydraulic conductivity of the filter
k_c	hydraulic conductivity of the clogged reactive media
k_0	hydraulic conductivity of the initial reactive media
L	total length of the filter
M_{CaO}	molar mass of quicklime
m_{CaO}	quantity of quicklime in the reactive media
N	number of calcite precipitates per cubic metre of interstitial water
n_0	initial reactive media porosity
n_c	clogged reactive media porosity
R_i	radius of reactive media particles of grain-size class i
S_0	initial surface of reactive media
S_c	surface of all solids after full clogging of the filter
S_{CaCO_3}	surface of calcite precipitates
u_F	speed of progression of the clogging front

V	volume of filtration
V_{CaCO_3}	volume of calcite precipitated in the fully clogged filter
v_D	Darcy velocity in the filter
V_R	volume of filtration necessary for the full clogging of the filter
V_r	volume of reactive media
V_t	total volume of the filter
$V_{w,0}$	initial volume of water in the filter
w_{CaO}	mass proportion of quicklime in the reactive media
α	ratio of $l(t)/V$
β	slope of the linear portion of the $k/k_0 = f(V)$ curve
$\Delta[m_m]$	quantity of dissolved/precipitated mineral m per filtrated liter
ρ_r	density of the reactive media
ρ_{CaCO_3}	density of calcite
ϕ_i	volume proportion of grain-size class i in the reactive media

Introduction

Permeable reactive barriers (PRBs) are an in situ remediation technique that comprises the filtration of a contaminated groundwater through a reactive media able to degrade, adsorb or precipitate the

pollutants. The selection of the reactive media depends on the nature of the contamination, and the present paper will focus on heavy metals. To remove such inorganic pollutants, four methodologies are usually implemented: (a) redox reaction, (b) adsorption and ion exchange, (c) biological treatment (e.g. metal sulfides precipitation) and (d) pH control and precipitation (Colombano and Archambault, 2010). The present paper deals with the last methodology in which an adjustment of pH leads to the precipitation of metal hydroxides and the decreasing of the dissolved concentration. As the solubility of metals depends on their valence, redox potential, concentrations and kinetics of reaction (Colombano and Archambault, 2010), the targeted pH varies with respect to the considered metal. A pH of about 10 allows the precipitation of hydroxides from divalent metal ions (zinc, manganese, copper, lead, nickel, cobalt and cadmium), while a pH of around 6–7 is adapted to trivalent ions (iron, aluminum and chromium).

If the pH-control method is particularly efficient from a chemical point of view, the formation of precipitates penalises the hydraulic of filtration. The precipitates formed in the matrix can lead to clogging of the pores and alter its efficiency. This remark is particularly relevant as metal hydroxides are not the only precipitates that can be formed in a filter. Indeed, the water hardness influences the precipitation phenomenon, and a hard water contributes to the formation of carbonates that may impact the hydraulic operation. For instance, a groundwater in contact with a limestone formation located upstream of a PRB would be particularly charged in hydrogen carbonate ions (HCO_3^-) that could reprecipitate in carbonates in the filter. This phenomenon is particularly disadvantageous as the precipitation of carbonates is fast and can be observed even for low hydraulic retention time.

With regard to the modelling of a PRB, much numerical software has been developed to address chemical reactions, such as PHREEQC (Parkhurst *et al.* 1980; Parkhurst and Appelo, 1999), ORCHESTRA (Meeussen, 2003), MINTEQA (KTH, 2013), TOUGHREACT (Xu *et al.*, 2004), CHESS (CHESS, 2010) and PHT3D (Prommer *et al.*, 2003). While they are very efficient from a chemical point of view, these programs require a good comprehension of all reactions, could lead to long calculation times in cases of complex chemical processes and are less adapted to hydraulic considerations. Considering the coupling of hydraulic and chemical aspects in a PRB, two approaches are usually implemented to model a PRB. The first consists in simultaneously solving the coupled set of equations (e.g. Lichtner, 1985), while the second consists in decoupling the flow and chemical reactions thanks to a split-operator scheme (e.g. Kaluarachchi and Morshed, 1995; Miller and Rabideau, 1993). To prevent the use of these complex models for a preliminary design, several authors have considered an analytic approach for preliminary design and optimisation of PRBs. Thus, Craig *et al.* (2006) chose the analytic element method to represent a continuous wall in a homogeneous aquifer. Their model was based on an elliptical inhomogeneity placed in a uniform flow as a representation of a PRB. This approach constituted a first step in analytical modelling and provided useful tools for preliminary designs. To expand on the

approximation of an elliptic geometry, Klammler and Hatfield (2008) investigated another approach based on conformal mapping and obtained solutions for flow fields around a rectangular continuous wall. This approach has been later extended to funnel-and-gate and drain-and-gate configurations (Klammler and Hatfield, 2009; Klammler *et al.*, 2010) and the authors analysed the solutions for flow fields regarding widths and shapes of the capture zones under different scenarios. These models are very useful, but they are valid for a given hydraulic conductivity of the reactive filters and no one considers its evolution during the filtration. The main contribution of the present paper is to propose a simplified model for the evolution of the hydraulic conductivity of filters with respect to time or volume of filtration. The model relies on the presence of a clogging front in a filter, and the research hypothesis is that in the case of reactions at the equilibrium, this clogging front advances proportionally to the flow rate. To validate this assumption, some filtration tests were performed on columns of magnesium oxide ('Materials and methods'), and the results were interpreted analytically ('Results'). The impact of the research on practical applications is also presented in the 'Practical applications' section.

Materials and methods

Four laboratory tests were conducted on water containing hydrogen carbonate ions and metals. The filters were composed of magnesium oxide, which is suitable for the precipitation of heavy metals. Indeed, the pH at the equilibrium with pure magnesium oxide is around 10, which is particularly interesting for the precipitation of bivalent ions. The pilot unit consisted in a single-column (100 mm dia. and 900 mm high) equipped with the following items: a peristaltic pump to feed the column, a pH metre, an electrical conductivity probe coupled to a thermometer, a flow control system and a differential pressure sensor to monitor the head loss in the filter.

The electrical conductivity probe had a measuring range varying from 0 to 20 mS/cm and a precision of 0.01 mS/cm and the temperature sensor had an accuracy of 0.01°C. The conductivity probe was a mean of chemical (species in solution) and physical (for detection of air in case of bad saturation) controls. The pH was measured by a sensor at the top of the column, right next to the conductivity probe, and had an accuracy of 0.01. A differential sensor was recording the pressure difference between two tappings respectively located in the lower and upper parts of the filter. Its measurement range was from 0 to 200 mb, and its sensitivity was about 0.2%. An acquisition system was able to continuously record the various measured data: pH, conductivity, temperature, flow rate and differential pressure.

A reserve of 120 l was placed upstream of the system to feed the column at a constant flow rate of 30 ml/min. This flow rate was chosen to represent real conditions observed on a contaminated site (undivulged name) where the flow rate was about 1 m³/h. Experimental flow rate and column sizes were selected to provide a hydraulic residence time of about 3 h. The flow rate was controlled thanks to an electromagnetic flow metre and manually at the exit of

the column (control in a graduated burette). To avoid disturbance of the peristaltic pump on the pressure sensor, a pulsation damping system was placed upstream of the column. This system was composed of a Venturi box placed between the peristaltic pump and the column associated with a long flexible pipe (5 m). The venturi box was partially filled with water, and the compression of the air served to damp the pulses of the peristaltic pump. The Venturi box was actually a cylinder 100 mm in length and diameter, which had the added advantage of recovering any air bubble that may enter the system after a handling error.

The reactive media were mainly composed of magnesium oxide (periclase, MgO, at 76%) and contained some calcium oxide (lime, CaO, 11%) and other traces of elements. The composition of the reactive media is provided in Table 1. In contact with water, the periclase and lime are hydrated to form magnesium hydroxide (brucite) and hydrated lime. During the filtration, the release of hydroxides during the partial dissolution of the reactive material leads to the desired pH.

To facilitate the hydraulic operation of the filter, a relatively coarse material was selected. Its grain-size curve extended from 2 to 5 mm with a coefficient of uniformity of 1.25. The grain-size curve is provided in Figure 1. The porosity of the columns was of approximately 0.4 in all tests.

The synthetic water used in these tests was composed of tap water to which hydrogen carbonate ions and heavy metals were added. Table 2 summarises the typical concentrations of the tap water. Hardness and complete alkalimetric title (CAT), which measure the content of hydroxides, carbonates and bicarbonates in water, are

MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Losses
76 ± 2	11 ± 2	5 ± 1	3.5 ± 1	0.6 ± 0.1	1.5 ± 0.4

Table 1. Composition of the reactive media (% in mass)



Figure 1. Grain size distribution of the reactive media

Parameter	Value	Units
pH	7.75	pH
Electrical conductivity	519	μS/cm
Hardness	23.4	°f
CAT	18	°f
Dissolved oxygen	10.5	mg/l
Calcium	88.2	mg/l
Magnesium	3.4	mg/l
Sodium	13.7	mg/l
Potassium	2.3	mg/l
Sulphates	27	mg/l
Chloride	25	mg/l
Nitrates	24	mg/l
Fluoride	0.15	mg/l
Iron	<50	μg/l
Aluminium	38	μg/l
Manganese	<2	μg/l

Table 2. Composition of the tap water

given in French degrees (°f). One French degree corresponds to the hardness of a solution containing 10 mg/l calcite.

To recreate the phenomenon of precipitation in the filters, various concentrations of hydrogen carbonate ions were added to the water. The different concentrations of hydrogen carbonate ions were adjusted by dissolving sodium bicarbonate in the water. To compare the influence of the precipitation of pollutants (metal hydroxides) and parasite precipitation (carbonates), several tests were carried out with and without the addition of heavy metals, as detailed in Table 3. Copper and zinc were selected to investigate the performance of retention as discharge standards of these two metal ions were large enough to allow the total effluent load in the event of dysfunction of the experimental pilot. This choice has been guided for experimental convenience (regulatory discharge concentrations in the network are relatively high), but the results can be extrapolated to divalent heavy metals. Copper and zinc were added to the system as nitrate, copper (II) nitrate and zinc nitrate and the concentrations of copper ions (Cu^{2+}) and zinc ions (Zn^{2+}) were respectively set to 1 and 4 mg/l (see index A on Figure 4). During the filtration tests on metals, regular samplings were performed

Test	NaHCO ₃ added	Cu(NO ₃) ₂ added	Zn(NO ₃) ₂ added	Flow rate
1	—	—	—	40 ml/min
2	75 mg/l	—	—	40 ml/min
3	150 mg/l	—	—	40 ml/min
4	500 mg/l	2.95 mg/l	14.48 mg/l	30 ml/min

Table 3. Laboratory tests parameters

at different heights in the filter to measure the concentrations of copper and zinc (see indexes B to E on Figure 4), as well as the alkalinity of the solution.

As hydraulic conductivity depends on the degree of saturation, reactive filters were prepared by underwater pluviation, and each test was preceded by filtration of distilled water to remove any remaining air bubbles. After this step and before the filtration of synthetic water, a permeability test was conducted to measure the initial hydraulic conductivity (k_0) by imposing different flow rates and measuring hydraulic head loss in the filter.

Results

Experimental results

With respect to the objectives, the most important results are provided in Figures 2 and 3, which represent the relative hydraulic conductivity k/k_0 as a function of the filtrated volume. The shape of the curves demonstrates a real impact of the precipitation on the hydraulic conductivity, which decreases by 4% to 14% of its initial value after a filtration of 400 l. This phenomenon is a result of the dissolution and reprecipitation of the filters' grains. The gradual dissolution of the grains of filter leads to the release of calcium ions (Ca^{2+}) and magnesium ions (Mg^{2+}) in solution, which can then precipitate with carbonate ions (CO_3^{2-}) to form magnesite (MgCO_3), calcite (CaCO_3) and eventually dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). With respect to the energy and kinetic of reaction, calcite is the most expected precipitate in the filter. In this process, carbonate ions are provided by the synthetic water whose hydrogen carbonate ions are transformed into carbonate ions as a result of the pH increasing at the entrance of the filter.

With regard to the pH evolution at the exit of the filter, an equilibrium between 11 and 12 is observed until the filtration of 400 to 500 l, after which the pH stabilises at approximately 10. This observation is attributed to the composition of the filter (76% brucite and 11% portlandite). Thus, the first stage seems to be the result of an equilibrium with hydrated lime, while the second corresponds to magnesium hydroxide. This behaviour is particularly interesting as it demonstrates that the fast dissolution of hydrated lime strongly penalises the hydraulic behaviour of the filters by the formation of small calcite precipitates, while the slower dissolution of magnesium hydroxide penalises the hydraulic operation of the system less. The pH evolution has been confirmed by the electric conductivity measurements, which demonstrated very high values when in equilibrium with hydrated lime (up to 9 mS/cm) and lower values (0.5 mS/cm corresponding to the synthetic values) after the filtration of about 400 l.

With regard to the capacity of retention, test 4 demonstrated the efficiency of the filter with exit concentrations down to 0.04 mg/l for copper and under the detection limit for zinc (see Figure 4).

Conceptual model

To simplify the prediction of the hydraulic behaviour of the filter, a conceptual model is developed based on two principal assumptions.

- The reactions are fast enough for the interstitial fluid to be in chemical equilibrium with all precipitates and reactive media.
- Clogging in the filter occurs as long as slaked lime is available. When slaked lime is exhausted, the reactive media reaches a stable hydraulic conductivity and the clogging front progresses towards the end of the filter.

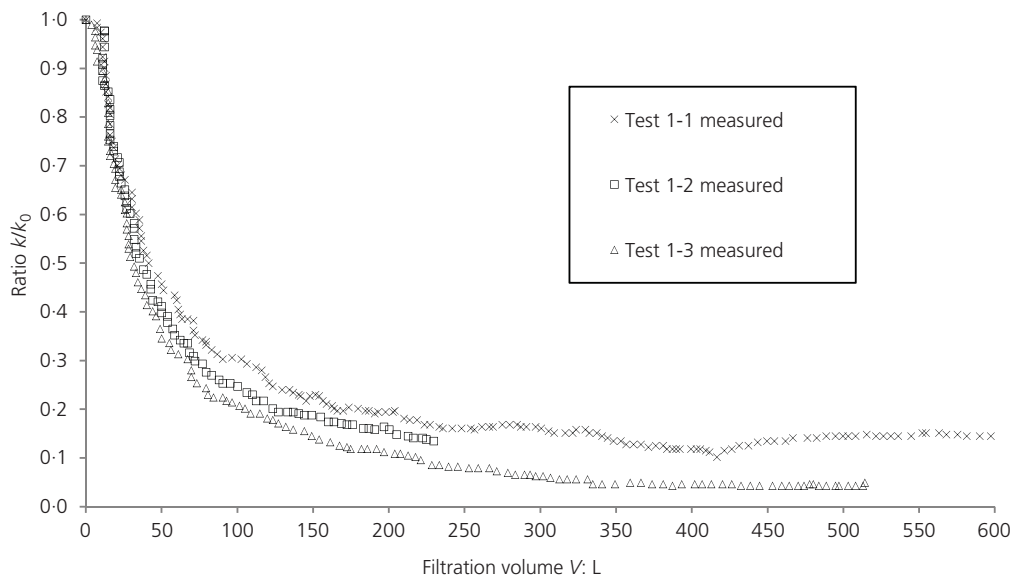


Figure 2. k/k_0 as function of filtered volume for tests 1-1 to 1-3

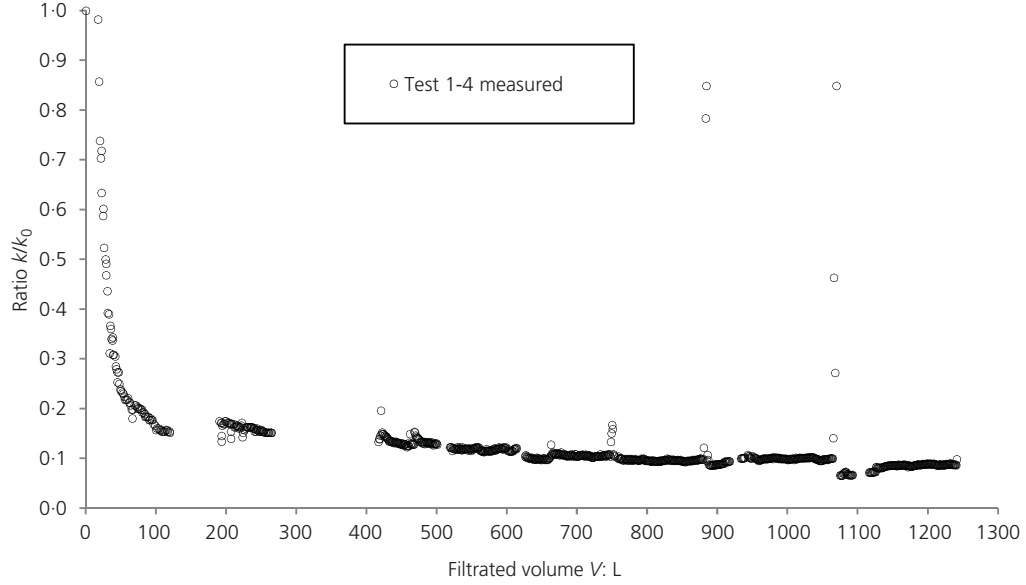


Figure 3. k/k_0 as function of filtered volume for test 1-4

Hydraulic model

As per the assumptions made, the filter is divided into two distinct states: initial and clogged with hydraulic conductivities of k_0 and k_c , respectively. These states are separated by a clogging front advancing at a speed u_F , proportional to Darcy velocity. Figure 5 shows the progression of the clogging front (l) as a function of the filtration time (t) along with the hydraulic head loss (H) distributions.

The clogging front progresses until the end of the filter. At this moment, the precipitation stops, and the whole filter is in the clogged state:

$$1. \quad l(t) = \begin{cases} u_F \cdot t, & t < L/u_F \\ L, & t \geq L/u_F \end{cases}$$

Using the head loss distribution and Darcy's law, it is possible to link the equivalent hydraulic conductivity k of the filter with the clogged and initial hydraulic conductivity values:

$$2. \quad \begin{aligned} H(t) &= H_c + H_0 \\ v_D \frac{L}{k} &= v_D \frac{l_c}{k_c} + v_D \frac{l_0}{k_0} \\ \frac{L}{k} &= \frac{l(t)}{k_c} + \frac{L-l(t)}{k_0} \end{aligned}$$

where L is the length of the filter (in metres); l_c and l_0 are the lengths of clogged and initial-state reactive media (in metres), respectively; H_c and H_0 are the head losses in the clogged and the initial-state

reactive media (in metres), respectively; and v_D is the Darcy velocity (in metres per second).

Because flow is constant, the clogging front progression $l(t)$ is proportional to the filtration volume V , with a ratio α depending on the filter and water properties:

$$3. \quad l(t) = \alpha \cdot V$$

The combination of Equations 2 and 3 leads to a relation between k_0/k and the filtration volume V (see Equation 4). Because V is the only variable in the equation, it should be linearly correlated with k_0/k . The linearity is represented by a slope β until the clogging front reaches the end of the filter. After full clogging (i.e. at a filtration volume of V_R), the ratio k_0/k is equal to k_0/k_c (see Equation 5).

$$4. \quad \frac{k_0}{k} = 1 + \frac{\alpha}{L} \left(\frac{k_0}{k_c} - 1 \right) V$$

$$5. \quad \frac{k_0}{k} = \begin{cases} 1 + \beta \cdot V, & V < V_R \\ \frac{k_0}{k_c}, & V \geq V_R \end{cases}$$

The representation of k_0/k as a function of the filtration volume for tests 1-1 to 1-3 (Figure 6) allows the determination of the β parameter in the initial portion of the curve and of k_0/k_c at stabilisation. The experiments demonstrated the proportionality between k_0/k and V , in particular for low k_0/k values. The discrepancies observed for

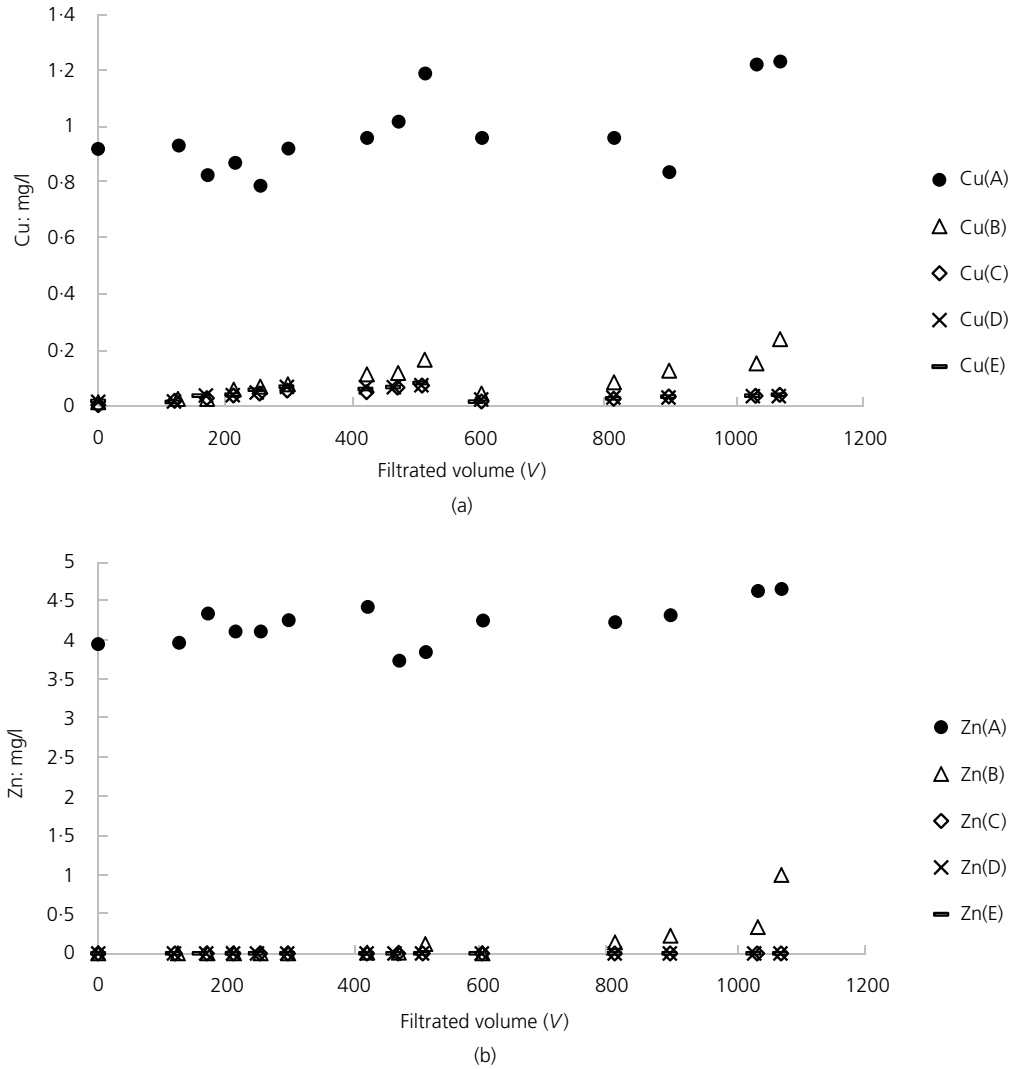


Figure 4. Concentrations as a function of filtered water volume (test 1-4) for (a) copper and (b) zinc

higher k_0/k values are mainly due to the precision of the pressure sensors. Indeed, higher values of k_0/k correspond to low hydraulic conductivity and pressure head losses, which approach the sensors' sensitivity. These values are summarised in Table 4 where α and V_R were calculated by rearranging Equations 4 and 5. Note that the k_0/k_c parameter for test 1-2 could not be determined using experimental data as the test was stopped before stabilisation.

$$\alpha = \frac{\beta \cdot L}{\left(\frac{k_0}{k_c} - 1\right)} \quad 6.$$

$$V_R = \left(\frac{k_0}{k_c} - 1\right) / \beta \quad 7.$$

Chemical model

To predict the values of α and V_R and the clogging of a theoretical filter, a simplified chemical model was developed and calibrated using the experimental data. To determine the rates of slaked lime exhaustion and calcite precipitation, geochemical simulations of the interstitial water at equilibrium were performed using PHREEQC (Parkhurst *et al.*, 1980; Parkhurst and Appelo, 1999). For tests 1-1 to 1-3, activities, concentrations, saturation indices and mineral dissolution/precipitation were calculated for the initial water composition at equilibrium with solid brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), calcite (CaCO_3) and portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Only these three solid species were retained as simulation results for saturation indices indicated that water was subsaturated for all other minerals (see Table 5).

The final pH values for the simulations are all above 12. In these conditions, the alkalinity was assumed to be present as

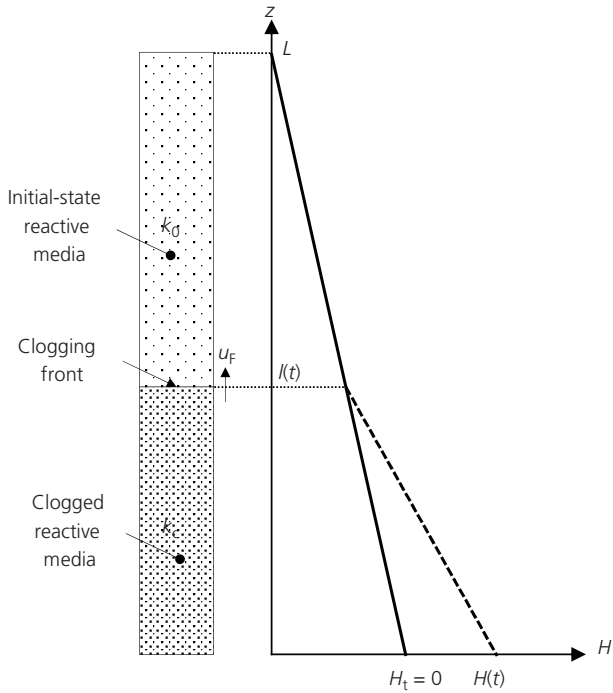
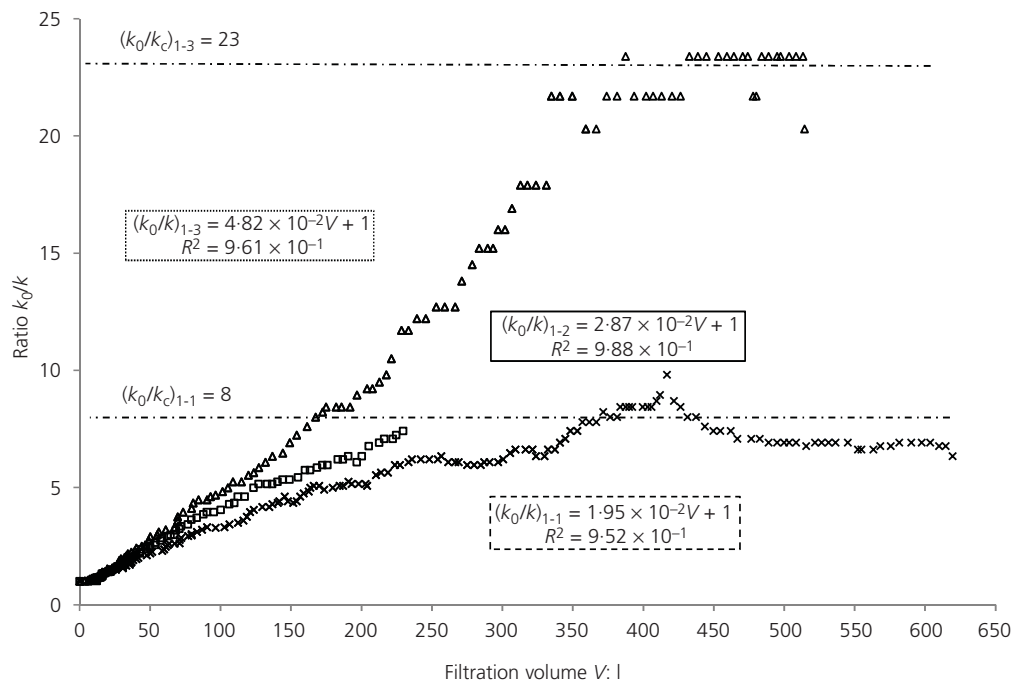


Figure 5. Hydraulic model of the clogging front progression

carbonate ions (CO_3^{2-}) that will all combine and precipitate as calcite. Similarly, all magnesium ions (Mg^{2+}) are expected to be precipitated as brucite. This was confirmed by the simulation results that showed >99% precipitation for the two ions (see Table 6). In addition, as a simplification, however, calcite was retained as the sole precipitate contributing to hydraulic conductivity loss as the rate of brucite precipitation is significantly lower by more than two orders of magnitude.

In order to calculate the filtration volume necessary for the full clogging of the filter, it is required to determine the quantity of slaked lime that must be dissolved. To do this, it is important to know the proportion of available lime ($A_{V_{\text{CaO}}}$), that is, the amount of lime available for neutralisation purposes. A standard exists (ASTM, 2011) to determine the available lime index known as the ‘rapid sugar method’. The average values of available lime reported in the standard vary from 72% for hydrated lime to 94% for shaft and rotary kiln quicklime.

However, this method is designed for high calcium and hydrated lime contents. Therefore, the $A_{V_{\text{CaO}}}$ value for our reactive media was adjusted to recreate experimental observations, namely, the filtration volume after which the water pH is controlled by brucite ($\text{pH} \approx 10$). For this purpose, a rounded value of 25% was retained. This low value, compared with those reported for high calcium limes, can be attributed to the fact that the main component of the reactive material, periclase hydrated into brucite, is much less soluble than hydrated lime.

Figure 6. Determination of k_0/k_c and β for the experimental data

	Parameter Units	β l ⁻¹	k_0/k_c —	α m/l	V_R l
Test	1-1	1.95×10^{-2}	8	2.51×10^{-3}	359
	1-2	2.87×10^{-2}	—	—	—
	1-3	4.82×10^{-2}	23	1.97×10^{-3}	456

Table 4. Hydraulic model parameters values for experimental data

$$8. \quad V_R = \frac{Av_{CaO} \cdot m_{CaO}}{-\Delta[m_{Ca(OH)_2}]} = \frac{Av_{CaO}}{-\Delta[m_{Ca(OH)_2}]} \cdot \frac{w_{CaO} V_t \rho_t}{M_{CaO}}$$

where m_{CaO} is the total quantity of quicklime in the reactive media (in mole); V_t is the volume of reactive media (in cubic metres); w_{CaO} is the mass fraction of quicklime in the reactive media (0–11); ρ_t is the density of the reactive media (3620 kg/m³); and M_{CaO} is the molar mass of quicklime (0.056 kg/mol)

V_R values calculated with this equation were compared with the values calculated with Equation 7 based on β and k_0/k_c values extracted from the $k_0/k = f(V)$ plots (Table 7).

The relatively high value of V_R obtained using Equation 7 for test 1-3 can be explained by the non-linearity of the $k/k_0 = f(V)$ as the slope increases after 150–200 l filtrated. Visually, k/k_0 stabilises between 300 and 400 l filtrated, which is consistent with the values obtained from the chemical model.

Hydraulic conductivity in the clogged state

The ratio k_c/k_0 is predicted using the Kozeny-Carman formula:

$$9. \quad \frac{k_c}{k_0} = \frac{\left(\frac{n_c}{n_0}\right)^3}{\left(\frac{1-n_c}{1-n_0}\right)^2 \left(\frac{S_c}{S_0}\right)^2}$$

where n_0 and n_c are the initial and the clogged porosity of the reactive material, respectively; S_0 and S_c are the initial and the clogged surface of solids in the filter (in square metres), respectively.

The total volume of precipitated calcite in the filter is given by the following expression:

$$10. \quad V_{CaCO_3} = \frac{\Delta[m_{CaCO_3}] \cdot V_R \cdot M_{CaCO_3}}{\rho_{CaCO_3}}$$

where M_{CaCO_3} is the molar mass of calcite (0.100 kg/mol); ρ_{CaCO_3} is the density of calcite (2710 kg/m³).

The clogged porosity is calculated taking into account the following volume:

$$11. \quad n_c = \frac{V_{w,0} - V_{CaCO_3}}{V_t} = n_0 \frac{V_{CaCO_3}}{V_t}$$

$$\text{Saturation Index SI} = \log \text{IAP} - \log K_T$$

Mineral	Dolomite	Magnesite	Aragonite	Lime	Periclase	Anhydrite	Gypsum
Chemical formula	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	MgCO_3	CaCO_3	CaO	MgO	CaSO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Test 1-1	-5.83	-6.33	-0.14	-10.12	-4.72	-1.64	-1.66
Test 1-2	-5.83	-6.33	-0.14	-10.12	-4.72	-1.64	-1.67
Test 1-3	-5.83	-6.33	-0.14	-10.12	-4.72	-1.64	-1.67

Table 5. Simulation results for saturation indices in interstitial water before exhaustion of slaked lime

Parameter	$[\text{HCO}_3^-]_{\text{in}}$	$\Delta[m_{CaCO_3}]$	$\Delta[m_{CaCO_3}]/[\text{HCO}_3^-]_{\text{in}}$	$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{in}}$	$\Delta[m_{Mg(OH)_2}]$	$\Delta[m_{Mg(OH)_2}]/[\text{Mg}^{2+}]_{\text{in}}$	$\Delta[m_{Ca(OH)_2}]$
Units	mol/l	mol/l	—	mol/l	mol/l	—	mol/l
Test 1-1	3.54×10^{-3}	3.54×10^{-3}	99.9%	1.40×10^{-4}	1.40×10^{-4}	99.9%	-2.09×10^{-2}
Test 1-2	4.43×10^{-3}	4.43×10^{-3}	99.9%	1.40×10^{-4}	1.40×10^{-4}	100.0%	-2.14×10^{-2}
Test 1-3	5.33×10^{-3}	5.33×10^{-3}	99.9%	1.40×10^{-4}	1.40×10^{-4}	100.0%	-2.20×10^{-2}

Table 6. Simulation results for quantity of mineral precipitated (+) or dissolved (–) per liter of filtrated water before exhaustion of slaked lime

Test	V_R : l		
	Equation 7	Chemical model	ER_{rel}
1-1	359	361	0.5%
1-2	—	351	—
1-3	456	342	29%

Table 7. Comparison of V_R values calculated from experimental data parameters (Equation 7) and the chemical model

where $V_{w,0}$ is the initial volume of water in the filter, assuming complete saturation (in cubic metres); V_t is the total volume of the filter (in cubic metres).

To evaluate the initial surface, the reactive media is divided in c size classes. For each size class (i), the grains are assumed spherical with a radius of R_i .

$$S_0 = V_t \sum_{i=1}^c \phi_i \frac{4\pi R_i^2}{\frac{4}{3}\pi R_i^3} = (1 - n_0) V_t \cdot 3 \sum_{i=1}^c \frac{\phi_i}{R_i} \quad 12.$$

where ϕ_i is the volumetric proportion of size class i .

Courcelles *et al.* (2011) established that the evolution of the hydraulic conductivity during the tests was better described when a constant number of calcite precipitates of growing radii were considered as per the ‘floating spheres’ model introduced by Bildstein (1998). For spherical precipitates, the surface of the precipitated calcite can be calculated using the following equation:

$$S_{CaCO_3} = (4\pi \cdot N \cdot n_0 V_t)^{1/3} (3 \cdot V_{CaCO_3})^{2/3} \quad 13.$$

where N is the number of calcite precipitates per volume of water ($1/m^3$).

The parameter N is adjusted so that the value of the calculated clogged conductivity is similar to the experimental value. Rounded

values of 5×10^{12} , 1×10^{13} and 2×10^{13} precipitates per cubic metres of interstitial water were attributed to tests 1-1, 1-2 and 1-3, respectively. The values of N should increase with carbonate concentrations as the number of nuclei increases with the saturation index of a precipitate.

Table 8 summarises the calculations of the k_c/k_0 ratios for tests 1-1 to 1-3 using the Kozeny-Carman formula. This ratio, along with the calculated values of V_R , can be used to calculate the theoretical evolution of k/k_0 by rearranging Equation 5 into Equation 14. The k_{theo}/k_0 curves are compared with experimental data in Figure 7.

$$14. \quad \frac{k_{theo}}{k_0} = \begin{cases} \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{L} \left(\frac{k_0}{k_c} - 1 \right)}, & V < V_R \\ \frac{k_0}{k_c}, & V \geq V_R \end{cases}$$

Discussion

The Kozeny-Carman formula, taking into account the initial and final specific surface, provided a satisfactory estimation of the clogged hydraulic conductivity. As pointed out by Courcelles *et al.* (2011), considering only the initial and the final porosities as in models such as that in Lichtner (1985), Ayora *et al.* (1998) or Mergener (2002), Morrison (2003) and Bolton *et al.* (1999) could not have described accurately the hydraulic conductivity loss after calcite precipitation as n_c/n_0 ratios were all superior to 95%. Introducing small precipitates with a high-specific surface (i.e. the surface per volume) using the ‘floating sphere’ model (Bildstein, 1998) allowed for a better prediction of the hydraulic behaviour.

Calculating the filtration volume corresponding to the clogging front reaching the end of the filter proved to be difficult for test 1-3 because of the non-linearity of the initial $k_0/k = f(V)$ curve. This non-linearity is likely explained by heterogeneities in the filter such as porosity, lime content or particle size rather than by chemical considerations. In fact, even at the highest added amount of sodium bicarbonate in the filtrated water for test 1-3, more than 99.9% of the bicarbonate ions were expected to convert to carbonate ions and precipitate as calcite. This clear undersaturation of calcite validates

	Parameter	n_0	V_{CaCO_3}	n_c	N	S_0	S_{CaCO_3}	S_c	k_c/k_0
	Unit	—	m ³	—	1/m ³	m ²	m ²	m ²	—
Test	1-1	0.4	4.72×10^{-5}	0.394	5×10^{12}	8.92	15.0	23.9	0.13
	1-2	0.4	5.75×10^{-5}	0.392	1×10^{13}	8.92	22.1	31.0	0.08
	1-3	0.4	6.75×10^{-5}	0.390	2×10^{13}	8.92	31.6	40.5	0.05

Table 8. Determination of the theoretical hydraulic conductivity ratio k_c/k_0

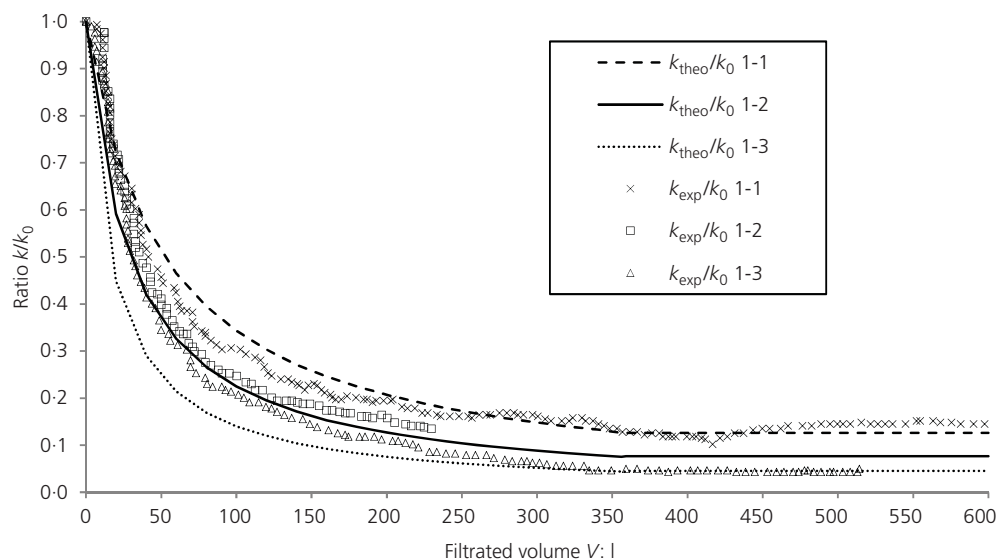


Figure 7. Comparison of experimental and theoretical k/k_0 values

the hypothesis that virtually all carbonates are precipitated as long as slaked lime is not exhausted at the entrance of the filter.

On the other hand, bicarbonate concentrations in the filtered water do have a slight effect on the slaked lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) rate of exhaustion. As calcium ions in solution are consumed to form calcite precipitates, slaked lime undergoes a slightly higher dissolution to reach equilibrium. However, this effect is not beneficial as shown by the final hydraulic conductivity values.

Moreover, predictions of the total filtration volume necessary for slaked lime exhaustion (or complete clogging) V_R were accurate. This can be explained by the fact that this calculation was based on average values of lime content and porosity, thus highlighting the importance of representative sampling in characterising the reactive material. Note that various properties of magnesium oxide such as grain size, lime content, specific surface and method of production are likely to affect the available lime content. As such, the Av_{CaO} ratio that was used is only valid for the reactive material used in this research.

With regards to the metals content, high concentrations of heavy metal ions such as zinc or lead can inhibit the precipitation of calcite, and the simulations require the use of reaction kinetics (Courcelles *et al.*, 2011). Figure 3 illustrates this phenomenon as the relative hydraulic conductivity does not reach a plateau but continuously decreases. In this case, the shape of the calcite front seems to be a dispersed curve instead of a step function. In addition, high concentrations of aluminium and iron in the water can lead to a loss of reactivity as well as clogging from precipitates other than carbonates (Rötting *et al.*, 2006). These aspects are not covered in the present model.

Practical applications

Clogging of PRBs can affect the treatment efficiency by reducing the hydraulic retention time or by creating a hydraulic obstacle forcing groundwater around or under the reactive zone. The work in this paper can be used to predict clogging by calcite when using magnesium oxide as a reactive material. By combining aquifer characteristics, groundwater physicochemical properties and the magnesium oxide composition, the progression of the clogging front and the final hydraulic conductivity can be evaluated as a simple function of the filtrated volume.

The reactive wall thickness, in the case of a continuous configuration, or the number and volume of the reactive zones, in the case of a funnel-and-gate configuration, will be designed accordingly with the projected clogged hydraulic conductivity. In addition, if the permeability drops below an acceptable threshold, replacement of the reactive media may be planned according to the hydraulic conductivity evolution.

Note that this model predicts only a preliminary estimate of the clogging progression as the conditions of the experiments do not account for other phenomena occurring in the field such as groundwater table fluctuations, change in hydraulic gradient or variations in the groundwater chemical composition. Nevertheless, even if the flow rate in a PRB may change with time, the proportionality between k_0/k and the filtrated volume V is valid while equilibrium conditions are respected in the filter (i.e. only punctual events corresponding to high velocity of filtration may differ from the theory). The precision of the prediction relies on the quality of the data collected for both the groundwater and the reactive material.

Alternatively, the calculations described could be used to pretreat the reactive media and ensure that the available slaked lime has been exhausted before it is integrated into the PRB. Low-alkalinity water would be circulated through the magnesium oxide to dissolve the slaked lime, and if water is recirculated, a water softener would be used to remove the calcium ions before reinjection. The filtered water, injection rates and reactive properties would be used to calculate the projected filtration volumes V_R (indirectly, the total treatment time) and calcium ion concentrations in the discharge water.

In all cases, water quality at the entrance and at the exit of the reactive media should be monitored via sampling points such as monitoring wells. High calcium ion concentrations and pH values in the filtrated water are signs that slaked lime dissolution is still occurring in the filter. In addition, hydraulic heads should be monitored using piezometers to determine the evolution of the clogging and avoid groundwater bypassing the barrier.

Conclusions

A hydraulic and chemical model was developed to predict the evolution of loss of permeability caused by calcite precipitation in PRBs using magnesium oxide as reactive material. The model is based on the assumptions that the interstitial water is instantaneously at equilibrium with the reactive and precipitates and that clogging only occurs as long as slaked lime has not been exhausted. The hydraulic part of the model summarised the filter in two distinct states, initial and clogged, divided by a clogging front progressing at a constant speed, given a constant filtration flow. Chemical simulations at equilibrium with the PHREEQC software were used to predict the rate of calcite precipitation and slaked lime dissolution. Using the quantity of precipitated calcite, the floating sphere model was applied to determine the clogged hydraulic conductivity. Hydraulic conductivity evolution and total filtration volume to reach complete clogging were estimated without having to solve the reaction-advection-dispersion differential equation via finite elements or other numerical methods.

Because the interstitial water has to reach equilibrium rapidly, the model is valid for low filtration flows. These conditions usually prevail in PRB installations as they rely on the typically low natural gradient to filter the groundwater. In addition, other than calcite, precipitates such as metal hydroxides are considered negligible, and in highly polluted waters, the volume of these precipitates must be considered.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Solétanche-Bachy Company who provided field data and the École Centrale Paris where the laboratory tests were performed.

REFERENCES

- ASTM (2011) C25–11: Standard test methods for chemical analysis of limestone, quicklime, and hydrated lime. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- Ayora C, Taberner C, Saaltink MW and Carrera J (1998) The genesis of dedolomites: a discussion based on reactive transport modelling. *Journal of Hydrology* **209**(1–4): 346–365.
- Bildstein O (1998) *Modélisation géochimique des interactions eau gaz-roche. Application à la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques*. PhD thesis, Louis Pasteur University, Strasbourg, France (in French).
- Bolton E, Lasaga AC and Rye D (1999) Long-term flow/chemistry feedback in a porous medium with heterogeneous permeability: kinetic control of dissolution and precipitation. *American Journal of Science* **299**: 1–68.
- CHESS (2010). <http://chess.geosciences.ensmp.fr>.
- Colombano S and Archambault A (2010) Barrières perméables réactives (BPR): Retours d'expériences, perspectives d'application et enjeux de recherche pour le traitement des pollutions métalliques. Actualisation de l'état de l'art RECORD 2004. 08-0331/1A: 272.
- Courcelles B, Modaressi-Farahmand-Razavi A, Gouvenot D and Esnault-Filet A (2011) Influence of precipitates on hydraulic performance of permeable reactive barrier filters. *International Journal of Geomechanics ASCE* **11**(2): 142–151.
- Craig JR, Rabideau AJ and Suribhatla R (2006) Analytical expressions for the hydraulic design of continuous permeable reactive barriers. *Advances in Water Resources* **29**(1): 99–111.
- Kaluarachchi JJ and Morshed J (1995) Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion reaction equation: 1. first-order reaction. *Advances in Water Resources* **18**: 89–100.
- Klammler H and Hatfield K (2008) Analytical solutions for flow fields near continuous wall reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* **98**(1–2): 1–14.
- Klammler H and Hatfield K (2009) Analytical solutions for the flow fields near funnel-and-gate reactive barriers with hydraulic losses. *Water Resources Research* **45**(2): W02423, <http://dx.doi.org/10.1029/2008WR007452>.
- Klammler H, Hatfield K and Kacimov A (2010) Analytical solutions for flow fields near drain-and-gate reactive barriers. *Ground Water* **48**(3): 427–437.
- KTH (2013) Visual MINTEQ version 3.1. Department of Sustainable Development, Environmental Science and Engineering. Stockholm, Sweden. See <http://www2.lwr.kth.se/English/Oursoftware/vminteq/index.html> (accessed February 2014).
- Lichtner PC (1985) Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**: 779–800.
- Meeussen JCL (2003) ORCHESTRA: An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. *Environmental Science and Technology* **37**(6): 1175–1182.
- Mergener EA (2002) *Assessing Clogging of Permeable Reactive Barriers Using a Geochemical Model*. MS thesis, Department of Geological Engineering, University of Wisconsin–Madison, Madison, WI, USA.
- Miller CT and Rabideau AJ (1993) Development of split-operator, Petro v-Galerkin methods to simulate transport and diffusion problems. *Water Resources Research* **29**(9): 2227–2240.

-
- Morrison SJ (2003) Performance evaluation of permeable reactive barrier using reaction products as tracers. *Environmental Science Technology* **37**(10): 2302–2309.
- Parkhurst DL and Appelo CAJ (1999) *User's Guide to PHREEQC (Version 2)—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. U.S. Geological Survey, Denver, CO, USA.
- Parkhurst DL, Thorstenson DC and Plummer LN (1980) *PHREEQE—A Computer Program for Geochemical Calculations*. *Water Resources Investigations*. Rep. 80–96, U.S. Geological Survey, Denver, CO, USA.
- Prommer H, Barry DA and Zheng C (2003) MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling. *Ground Water* **41**(2): 247–257.
- Rötting TS, Cama J, Ayora C, Cortina JL and De Pablo J (2006) Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: Column experiments. *Environmental Science and Technology* **40**(20): 6438–6443.
- Xu T, Sonnenthal EL, Spycher N and Pruess K (2004) *TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Nonisothermal Multiphase Reactive Geochemical Transport in Variably Saturated Geological Media*. Rep. LBNL-55460, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA.

WHAT DO YOU THINK?

To discuss this paper, please submit up to 500 words to the editor at journals@ice.org.uk. Your contribution will be forwarded to the author(s) for a reply and, if considered appropriate by the editorial panel, will be published as a discussion in a future issue of the journal.

ANNEXE B – DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU SOUTERRAINE CONTAMINÉE

Cette annexe présente le tableau des données physico-chimiques pour l'eau souterraine contaminée au cobalt et au cuivre dont la composition a été recréée en laboratoire pour les différents essais de traitement. Ces données proviennent de l'échantillonnage de l'eau souterraine d'un puits d'observation installé aux environs d'un parc à résidus d'une mine de nickel en Ontario.

Tableau B.1 : Données physico-chimiques de l’eau souterraine contaminée

Paramètres	Unités	Date de prélèvement ou de mesure								Moyenne retenue
		11-09-30	12-04-23	12-09-05	13-04-24	13-10-08	13-10-10	14-05-21	14-09-11	
Éléments totaux										
Ag	µg/L	0,19	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-
Al	µg/L	1,2	11,8	21	5,7	-	33,8	4,2	10,9	-
As	µg/L	1	2,3	1	1,1	-	1	1,1	1	-
Ba	µg/L	54,8	72,4	65	47,4	-	70,8	71	62,7	-
B	µg/L	64,1	53	110	71	-	79,5	112	88,1	-
Be	µg/L	0,6	0,5	0,8	0,5	-	0,5	0,5	0,5	-
Bi	µg/L	1	1	1	1	-	1	1	1	-
Ca	mg/L	336	389	243	289	-	409	490	389	364
Cd	µg/L	0,97	0,53	0,6	0,16	-	0,45	0,31	0,41	-
Ce	µg/L	130	254	146	64,1	-	201	40,4	117	-
Co	µg/L	315	300	361	222	-	282	319	259	294
Cr	µg/L	5	7,4	7,4	4,2	-	4	4,6	1,1	-
Cs	µg/L	1	1	1	1	-	1	1	1	-
Cu	µg/L	2,2	1	9	2,8	-	36,9	2,5	8,9	-
Eu	µg/L	1	1	1	1	-	1	1	1	-
Fe	mg/L	181	288	180	183	-	189	315	194	219
Ga	µg/L	2,2	1	3	1	-	1	1,6	1	-
Hg	µg/L	0,24	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-
K	mg/L	28,6	31,3	40	28,6	-	36,3	43,8	42,1	-
La	µg/L	129	239	151	79,1	-	187	66,8	118	-
Li	µg/L	5	5	5	5	-	5	5	5	-
Mg	mg/L	121	162	176	120	-	156	168	178	154
Mn	mg/L	11,3	15,5	10,6	10,5	-	14,1	14,1	13,5	12,8
Mo	µg/L	1	1	1	1	-	1	1	1	-
Na	mg/L	94,2	93,8	130	87,4	-	104	157	126	-
Nb	µg/L	1	1	1	1	-	1	1	1	-
Ni	mg/L	4,23	5,50	5,66	3,78	-	5,11	4,89	4,14	4,76
Pb	µg/L	1	1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-
Rb	µg/L	26,4	27,5	31	21,9	-	30	31,3	29,3	-
S	mg/L	656	452	603	502	-	791	906	715	-
Sb	µg/L	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,5	0,5	0,5	-
Sc	µg/L	3,1	4,1	5	1,7	-	2,1	9	8,7	-
Se	µg/L	4,2	2	1	1	-	2,6	2,3	2,4	-
Si	µg/L	3,3	12,2	18,2	11,1	-	14,3	12,3	14,5	-
Sn	µg/L	1	1	1	1	-	1	1	1	-
Sr	µg/L	915	1080	1120	808	-	831	915	1190	-
Te	µg/L	3,4	1	1	1	-	1	1	1	-
Th	µg/L	1	1	1	1	-	1	1	1	-
Ti	µg/L	3	2,6	3	1	-	1,4	4,6	3,1	-
Tl	µg/L	0,19	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,3	-
U	µg/L	1	3	2	1,3	-	1,4	1,2	1,1	-
V	µg/L	1,2	2,5	2	1,3	-	1	1,4	1	-
Y	µg/L	35,2	53,5	43	24,3	-	47,8	18	35,1	-
W	µg/L	1	1	1	1,2	-	1	1	1	-
Zn	µg/L	80,2	67,4	84	55,2	-	79,1	65	64,1	-
Zr	µg/L	1	1	1	1	-	1	1	1	-
Autres ions										
NH ₃	mg/L	0,948	1,12	0,85	3,35	-	1,34	1,40	0,976	-
Cl ⁻	mg/L	66,1	98,7	90	86,6	-	89,1	137	77,9	-
NO ₃ ⁻	mg/L	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,7	1,0	1	-
NO ₂ ⁻	mg/L	0,3	0,3	0,3	0,3	-	0,3	0,3	0,3	-
SO ₄ ²⁻	mg/L	1980	1950	2280	2460	-	2460	3940	2340	2487
Autres paramètres analysés										
Alcalinité	mg CaCO ₃ /L	52	62,6	30	35,4	-	22,5	7,8	14,4	-
Dureté	mg/L	1340	1640	1330	1220	-	1660	1920	1700	-
pH	pH	6,17	6,14	6,13	6,17	-	6,11	5,85	5,71	-
Acidité	mg/L	549	535	469	466	-	403	340	350	-
Solides dissous	mg/L	4190	3830	4290	4010	-	4390	4010	3760	-
Conductivité	µS/cm	3220	3370	3110	3290	-	3550	3510	3070	-
Paramètres mesurés sur le terrain										
Température	°C	10,33	6,96	12,1	-	14,2	-	-	-	-
Potentiel rédox	mV	26,6	-2,2	71	-	51	-	-	-	-
pH	pH	8,87	6,02	7,99	-	6	-	-	-	-
Conductivité	µS/cm	2575	3675	2186	-	3759	-	-	-	-

ANNEXE C – REVUE SUR L’UTILISATION DE LA MAGNÉSIE POUR L’ENLÈVEMENT DES MÉTAUX LOURDS DANS L’EAU

Cette annexe est un complément d’information à la revue de littérature générale du chapitre 2.

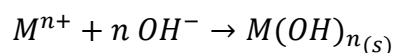
REVUE SUR L'UTILISATION DE LA MAGNÉSIE POUR L'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX LOURDS DANS L'EAU

Introduction

Les métaux lourds sont définis comme des éléments métalliques à haut poids moléculaire et une densité relativement élevée par rapport à l'eau. Ils se trouvent dans de nombreux minéraux de la croûte terrestre et sont généralement présents dans les eaux naturelles comme éléments traces. En faible quantité, certains métaux lourds constituent des nutriments, mais, à plus haute concentrations, ils peuvent être nocifs pour les plantes, les êtres humains et la faune. Les effets connus sur la santé humaine incluent le cancer, la dépression ainsi que des dommages aux reins, au foie, aux gènes et aux fœtus (Tchounwou, Yedjou, Patlolla, & Sutton, 2012). Leur présence dans l'environnement à des teneurs dangereuses est généralement le résultat d'activités humaines comme l'exploitation minière, les opérations de fonderie et les activités agricoles ou industrielles (Alloway, 2013; Nagajyoti, Lee, & Sreekanth, 2010). Les métaux lourds incluent habituellement les Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se et Zn. Toutefois, en raison de leur toxicité et de leur haute densité, certains métalloïdes comme le As ou le Sb sont fréquemment inclus dans cette catégorie. Cette revue porte sur le premier groupe.

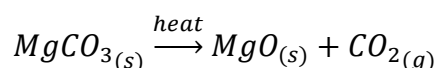
Dans l'eau, les métaux lourds se trouvent généralement sous forme de cations di- ou trivalents. Les méthodes connues pour leur enlèvement incluent la précipitation sous forme d'hydroxide ou de sulfure (Lewis, 2010), l'échange ionique, la récupération électrolytique et l'adsorption. La précipitation chimique sous forme d'hydroxyde est le sujet de cette revue et est réalisée en augmentant le pH de l'eau pour promouvoir la précipitation des métaux lourds tel que décrit dans l'Éq. C.1. Les produits utilisés à cette fin incluent la chaux (CaO), la soude (NaOH), la calcite ou calcaire (CaCO₃) et, plus récemment, la magnésie (MgO). Cette dernière fait l'objet de cette revue et a été étudiée comme agent précipitant des métaux lourds depuis au moins les années 1980 (J.E.; Schiller & Khalafalla, 1984; Tallman, Pahlman, & Khalafalla, 1986; Terringo III, 1987). Son utilisation a très peu d'impact sur l'environnement en raison de sa nature et de sa faible solubilité (Terringo III, 1987).

Éq. C.1



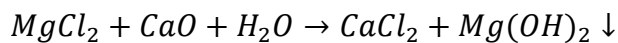
Le MgO est produit à partir de deux sources principales : les minéraux en Mg comme la magnésite ou la dolomie et l'eau de mer ou les saumures naturelles (Bhatti, Dollimore, & Dyer, 1984; Canterford, 1985; Shand, 2006). La magnésie obtenue de sources minérales est dite « naturelle » et la magnésite ou $MgCO_3$ est de loin le minéral le plus utilisé pour sa production. C'est un minéral primaire qu'on retrouve dans les roches sédimentaires et ignées et qui surtout exploité comme minerais de magnésium pour produire du MgO (Anthony, Bideaux, Bladh, & Nichols, 2005). Après avoir subi les étapes de broyage, de calibrage et d'enrichissement, le $MgCO_3$ est chauffé pour se dissocier en dioxyde de carbone et en magnésie, comme montré à l'Éq. C.2.

Éq. C.2

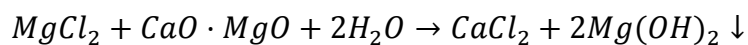


Les sels de magnésium ($MgCl_2$, $MgSO_4$) dissous dans l'eau de mer et les saumures naturelles peuvent aussi être utilisés pour produire de la magnésie qu'on dira « synthétique » en raison de la haute pureté du MgO produit par cette technique. Lors d'une première étape, une base, en général du calcaire calciné (chaux vive ou CaO) ou de la dolomie calcinée (dolime ou $CaO \cdot MgO$), est ajoutée à la saumure afin d'en augmenter le pH et de promouvoir la précipitation du magnésium en tant que brucite $Mg(OH)_2$. À ce point, pour obtenir une magnésie très pure, il est primordial que l'agent précipitant ne contienne que très peu d'impuretés. Les différentes réactions de précipitation pouvant se produire sont décrites dans les Éq. C3 à Éq. C.5 (Shand, 2006). Après avoir été concentrée par déposition, densification, lavage et filtration, la boue d'hydroxyde de magnésium est chauffée afin d'être déshydratée et d'obtenir de la magnésie comme le montre l'Éq. C.6. La Figure C.1 montre quant à elle un diagramme détaillé des différentes étapes menant à la production de MgO de grande qualité à partir d'eau de mer ou de saumures.

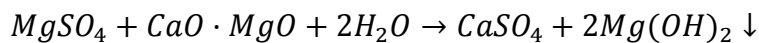
Éq. C.3



Éq. C.4



Éq. C.5



Éq. C.6

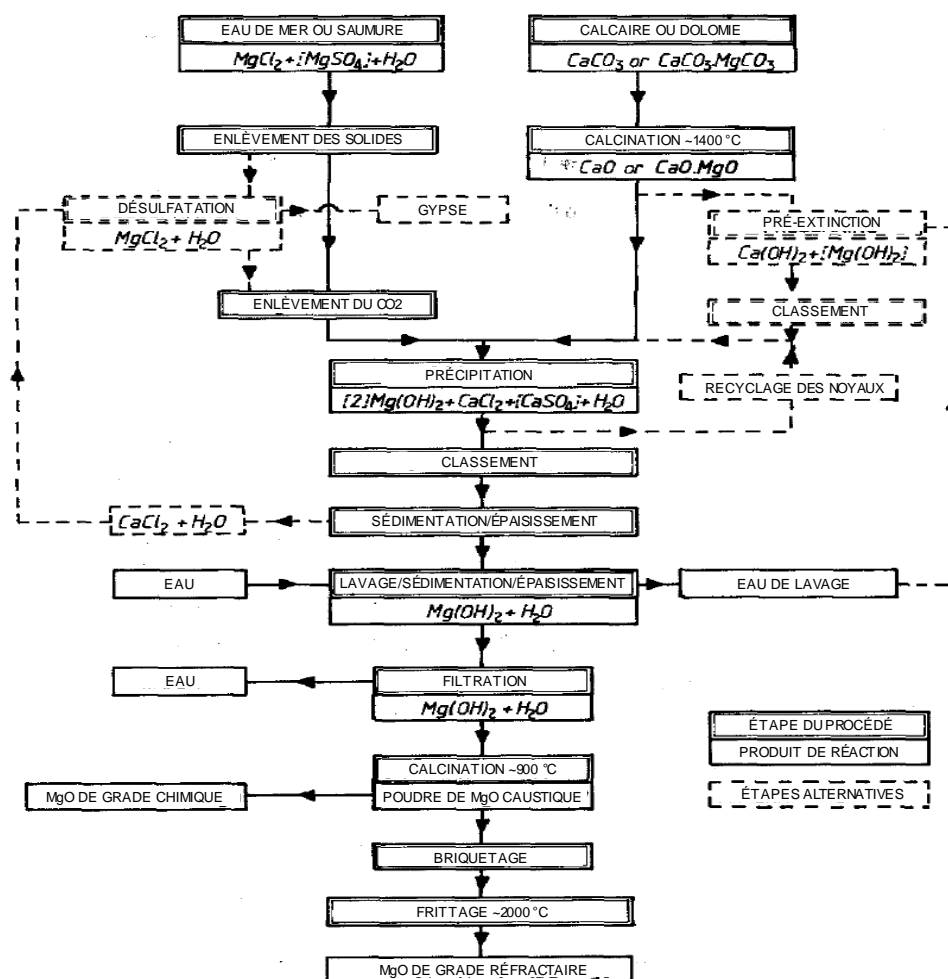
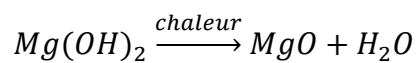


Figure C.1 : Diagramme de production de MgO de grande qualité à partir d'eau de mer ou de saumures naturelles (adapté de Green, 1983)

Autant pour les magnésies naturelles que pour les synthétiques, le MgO peut être divisé en quatre catégories en fonction de sa température de calcination comme le montre le Tableau C.1. Cette température doit être maintenue pour une certaine durée afin d'assurer la dégradation complète de la magnésite ou de la brucite en de la magnésie. Des températures plus élevées produisent un MgO avec des cristaux plus gros, moins de surface spécifique et, comme corolaire, moins de réactivité. Notez que pour la catégorie électro-fondue, la magnésie est non seulement calcinée, mais est aussi portée à son point de fusion à l'aide d'un four à arc électrique pour produire cette forme chimiquement très stable de MgO.

Tableau C.1 : Catégories de magnésie et leurs propriétés (Aphane, 2007; Canterford, 1985)

Catégorie de magnésie	Température de calcination (°C)	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des cristaux (µm)	Réactivité
Caustique calcinée	600-1000	1-200	1-20	Élevée
Surcuite	1100-1650	0.1-1.0	Modérée	↑
Frittée	1450-2200	<0.1	30-120	
Électro-fondue	2800-3000*	Extrêmement petite	Extrêmement grande	Extrêmement faible

* : correspond au point de fusion du MgO

Le MgO est un agent neutralisant parce qu'il tamponne le pH entre 8,5 et 10 ce qui correspond au minimum de solubilité de plusieurs métaux amphotères. En comparaison, la calcite tamponne le pH entre 6 et 7 et la chaux et la soude en excès peuvent mener à des pH de 12 à 13 et 15, respectivement. Pour cette raison, la chaux et la soude doivent être utilisées de façon parcimonieuse et leur quantité doit être évaluée en fonction des propriétés de l'eau afin d'obtenir un pH final adéquat. En revanche, la magnésie, même en excès, demeurera dans la plage de pH favorisant cette précipitation de plusieurs métaux lourds. La Figure C.2 illustre ce constat en comparant la solubilité de différents hydroxydes de métaux en fonction du pH et les valeurs de pH produites par l'utilisation des différents produits neutralisants. Toutefois, il est à noter que ces valeurs de pH promeuvent aussi la génération de précipités non désirés, notamment de métaux trivalents (Al, Fe).

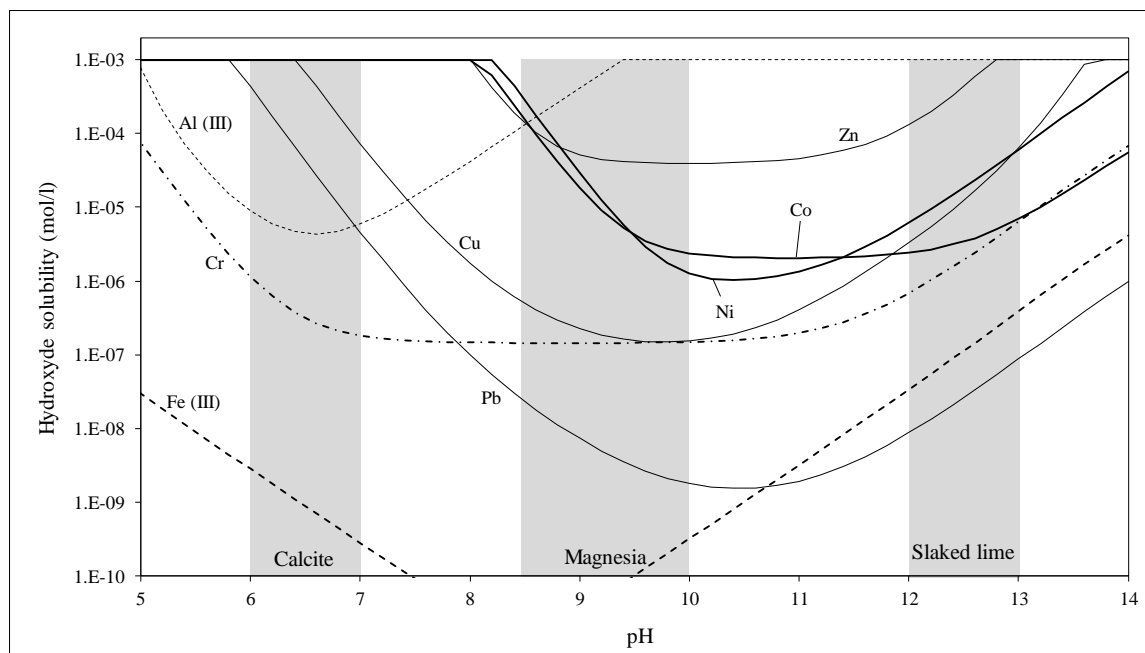
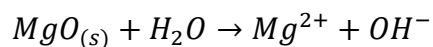


Figure C.2 : Solubilité d'hydroxydes de métaux en fonction du pH et plages de pH obtenues par l'utilisation en excès de la calcite, de la magnésie et de la chaux éteinte

Ces conditions sont produites lorsqu'en contact avec l'eau, la magnésie s'hydrate en brucite qui, à son tour, se dissout pour fournir des ions hydroxyles et augmenter le pH. Le processus d'hydratation a été décrit par Rocha, Mansur et Ciminelli (2004) et peut être divisé en trois étapes :

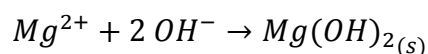
- i) L'eau est adsorbée sur le MgO et se diffuse dans les particules;
- ii) Le MgO est dissout au sein des particules ce qui fait évoluer la porosité (Éq. C.7);

Éq. C.7



- iii) Il se produit sursaturation, nucléation et croissance de l'hydroxyde de magnésium sur la surface des grains (Éq. C.8).

Éq. C.8



La réactivité de la magnésie fait donc référence au taux auquel la brucite est produite et reconstitué lors de l'hydratation. Il apparaît donc que le MgO caustique calciné est le plus efficace à élever le

pH dans l'eau et à précipiter les métaux lourds. Néanmoins, le potentiel de la magnésie surcuite, frittée et même électro-fondue a aussi été investigué, surtout dans le but de revaloriser des matières comme la poussière de cheminée (Garcia et al., 2004) ou les briques réfractaires (de Repentigny, Courcelles, & Zagury, 2018).

Cette revue porte sur la littérature concernant l'utilisation de la magnésie comme produit chimique pour précipiter les métaux lourds.

Études consultées

Les études consultées sont résumées au Tableau C.2 et sont divisées en deux groupes principaux. Le premier groupe est composé d'articles dans lesquels le MgO est utilisé comme agent neutralisant en réacteur pour générer des boues d'hydroxydes de métaux, typiquement pour des eaux minières ou de procédé. C'est le type d'utilisation du MgO le plus ancien qui visait à remplacer les produits alcalins traditionnels comme la soude ou la chaux hydratée. Les données consultées montrent une très bonne efficacité de traitement pour les métaux lourds communs comme les Cd, Co, Cr III, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn. Notons que des taux d'enlèvement similaires peuvent être habituellement atteints en utilisant d'autres matériaux neutralisants et que la magnésie a été principalement étudiée en raison de son potentiel à générer des boues plus compactes qui décantent plus rapidement. En effet, des temps de réaction plus longs dus à la plus faible solubilité du MgO sont propices à la croissance de cristaux et à la production d'une boue davantage particulière et moins gélatineuse. Une boue plus grossière est plus gérable en raison de son volume plus faible et sa facilité à être déshydratée. Tôt, Terringo III (1987) a montré que, même si le coût de la magnésie était plus élevé (il peut atteindre de 2 à 3 fois celui de la chaux hydratée), son utilisation pouvait entraîner des économies en long terme si on tenait compte de certains éléments comme la disposition des boues, la main-d'œuvre et la quantité de floculant à utiliser. D'ailleurs, le volume de boue produite a pu être réduite de 2 à 4 fois lorsque comparé avec celui généré par l'utilisation de la chaux (Esmaeili, Mesdagh, & Vazirinejad, 2005; J.E.; Schiller & Khalafalla, 1984; Joseph E Schiller, Tallman, & Khalafalla, 1984) ou de la soude (Esmaeili et al., 2005).

Le deuxième groupe d'études considère le MgO à la fois comme un précipitant chimique et un milieu de filtration et il portait sur des méthodes de traitement tels les barrières perméables réactive (BPR) et les filières de traitement passif d'eaux minières. La texture du matériau pour ces

utilisations est généralement plus grossière (de l'ordre du millimètre) parce que le réactif se doit d'avoir une bonne perméabilité pour maintenir une bonne efficacité de traitement, qui plus est lorsqu'il y a possibilité de colmatage par les précipités. Encore une fois, des taux élevés d'enlèvement ont été observés pour plusieurs métaux lourds, incluant les Cd, Co, Cr III, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn. Notes que le Tableau C.2 rapporte l'efficacité maximale du traitement qui peut diminuer en cours d'essai en raison des phénomènes de colmatage et de passivation qui sont décrits plus en détails dans les paragraphes qui suivent.

En effet, le défi avec la filtration passive est d'équilibrer les performances chimique et hydraulique : des grains plus petits ont une plus grande surface réactive, mais offrent une plus grande résistance à l'écoulement de l'eau. Pour de Repentigny et al. (2018), du fer en hautes concentrations dans l'influent (220 ppm), typiques d'un drainage minier, a été rapidement oxydé et précipité dans le filtre sous forme de goethite ce qui a mené à une réduction de 90 % de la conductivité hydraulique à la fin de l'essai. Pour Courcelles, Modaressi-Farahmand-Razavi, Gouvenot et Esnault-Filet (2011), la chaux contenue dans le réactif comme impureté a haussé le pH à plus de 11 au début de l'essai ce qui a promu la précipitation de la calcite et la cimentation du filtre, menant à une perte de 95 % de la valeur de la conductivité hydraulique initiale. Ces valeurs de pH élevées en début d'essai ont souvent été rapportées dans la littérature, la chaux étant l'impureté la plus commune dans la magnésie. Cependant, les valeurs de pH baissaient de façon systématique après qu'assez d'eau eut été filtrée pour dissoudre complètement le CaO. Le MgO restant tamponnait l'eau par la suite sur une plus longue durée compte tenu de sa plus faible solubilité. Notez que même si les conductivités hydrauliques n'ont pas été mesurées dans la plupart des études, les constats visuels et chimiques du colmatage étaient fréquents et on peut supposer que les propriétés hydrauliques des filtres de MgO ont aussi diminué lors des essais.

Une façon efficace d'améliorer l'efficacité hydraulique a été introduite par Rötting, Thomas, Ayora et Carrera (2008) qui proposèrent de mélanger des quantités limitées de MgO plus fin et plus réactif avec une matrice inerte plus grossière, ce qu'on appelle un substrat alcalin dispersé (*Dispersed Alkaline Substrate* ou DAS). Comme son nom l'entend, il peut être utilisé avec d'autres réactifs comme la calcite.

En plus de la performance hydraulique, la précipitation affecte aussi la performance chimique de la magnésie plus grossière. Puisque les grains ont moins de surface disponible pour réagir, ils

deviennent passivés par une couche de précipités, ce qui forme une barrière à la diffusion de l'eau dans les particules de MgO. Puisque l'objectif même d'utiliser de la magnésie est de faire précipiter les métaux, la passivation par les hydroxydes est inévitable, mais elle peut être mitigée par l'utilisation de DAS. Par exemple, dans Rötting, Ayora et Carrera (2008), des colonnes de DAS ont été comparées pour des textures fines (0,15 mm) et grossières (3 mm) de magnésie mixée à des copeaux de bois. Le gain de performance chimique obtenu en utilisant du MgO plus fin fut remarquable alors que le pH à la sortie a pu se maintenir à 10 tout au long du test alors que le pH de la colonne de réactif plus grossier a chuté à moins de 7 à la fin de l'essai. Ici, la perte de conductivité hydraulique fut plus importante pour le MgO plus fin, ce qui était toutefois dû à une meilleure rétention des métaux dans la colonne.

De plus, la durée de vie chimique du filtre peut être réduite de façon significative par la génération de phases indésirables comme la calcite ou les oxi-hydroxydes de métaux trivalents (Fe, Al). La perte de capacité tampon peut être critique puisque non seulement le filtre n'arrive plus à retenir les métaux lourds, mais peut aussi, en raison de la baisse de pH, se mettre à en relâcher qui avaient auparavant précipité. Ainsi, l'eau filtrée peut se retrouver avec davantage de métaux divalents qu'à l'entrée, un phénomène qui a été observé par Rötting, Cama, Ayora, Cortina et De Pablo (2006). Lorsque possible, une solution efficace au colmatage par les précipités de fer et d'aluminium est d'enlever ces métaux dans une étape additionnelle en amont de la filtration sur le MgO. Un tel système a d'ailleurs été implanté à l'échelle pilote afin de traiter du drainage minier acide (Manuel A. Caraballo, Rötting, Macías, Nieto, & Ayora, 2009; Macías, Caraballo, Nieto, Rötting, & Ayora, 2012; Macías, Caraballo, Rötting, et al., 2012; Pérez-López et al., 2011). La chaîne de traitement consistait en un DAS de calcaire suivi d'étangs d'aération capables d'enlever presque tous les métaux avant d'arriver au filtre de magnésie. À 0,5 L/min, ce réservoir de DAS de MgO de 1 m³ a été mesure de retenir les métaux lourds sur une période de plus de trois ans (taux d'enlèvement >99 % pour le Zn, le Co et le Ni).

Tableau C.2 : Liste d’études

Études	Propriétés de la magnésie			Scénario de traitement		Type d'essai	Propriétés de l'eau			Concentrations après traitement de métaux lourds en mg/L (performance initiale)	Précipités	Commentaires								
	Catégorie	Teneur en MgO et en chaux	Taille (mm)	Usage du MgO	Eau traitée		pH	Concentrations initiales (mg/L)												
Schiller et Khalafalla (1984) Schiller et al. (1984)	N.A.	N.A.	Poudre	Agent neutralisateur	Eaux de procédé, drainage minier	Tests en batch à différents ratios MgO/liquide	5.4	Cu 0.63 Zn 0.55 Mn 9.9	Fe 5.7	Cu 0.1, Zn N.D., Mn 1.3 - 7.1	N.A.	Quelques tests ont été faits pour comparer le MgO et la chaux. Le MgO avait généralement de meilleures performances chimiques. La boue générée en ajoutant du MgO était plus compacte et cimentée.								
							6.4	Mn 17.5	-	Zn N.D., Mn 1.9 - 8.3										
							2.7	Zn 39, Mn 41	Fe 40	Zn 0.1, Mn 15										
							4.2	Cu 8.7, Ni 12.0, Co 11.1	-	Cu N.D. - 0.5, Ni N.D. - 0.2, Co N.D. - 0.2										
							5.4	Cu 0.21, Zn 2.7, Mn 4.4, Ni 12.0	Fe 5.0	Zn, Cd, Pb, Mn N.D.										
							4	Zn 4.2, Cd 5.2, Pb 4.7	-	Zn N.D., Cd 0.31, Pb N.D.										
Tallman et al. (1986)	Frittée	96% MgO 2.8% CaO	0.5	Lits filtrants	Eau minière	Test d'enlèvement des métaux lourds – Trois filtres en colonnes	6.9	Cd 2.2, Co 2.1, Cr 1.0, Cu 1.8, Mn 1.4, Ni 1.8 Pb 1.4	Al 2.5, Fe 1.9	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb N.D.	N.A.	Les colonnes ont été rétrolavées avec de l'eau et du EDTA pour tester leur potentiel de réutilisation. Le regain d'efficacité fut presque complet pour tous les métaux dans la phase initiale. La performance se dégrada au cours du test. Plusieurs cycles de rétrolavage ont été réalisés avec de l'eau et du EDTA ce qui permet de recouvrer une partie de l'efficacité initiale.								
			0.5			Test d'enlèvement des métaux lourds – Trois filtres en colonnes	6.9 - 7.2	-	-	-										
Cortina et al. (2003)	Caustique calcinée	76% MgO 11% CaO	2 - 4	Barrières perméables réactives	Eau souterraine	Tests de traitement multi-métaux en colonne	3	Zn 100, Cu 50	-	Zn, Cu, Pb, Mn N.D.	Interprétés à partir du SEM-EDS: Cu(OH) ₂ , Zn(OH) ₂	Des précipités de fer et d'aluminium ont passivé le réactif et ont réduit la durée de vie du filtre.								
						2	Cu 75	-	Zn N.D.											
						2	Mn 75	-	Cu N.D.											
						2	Zn 75	-	Pb N.D.											
						2	Cu 75	-	Mn N.D.											
						Colonne avec ratio % MgO:quartz de 80 :20 pour tester la durabilité	5.5	Cu 75	-	Zn N.D.										
						60:40	5.5	Zn 75	-	Zn N.D.										
						40:60	5.5	Cd 75	-	Zn N.D.										
						20:80	5.5	Cu 75	-	Zn 0.02										
						Garcia et al. (2004)	Surcuite	43% MgO 4.5% CaO (avant LOI)	<0.100	Stabilisateur de métaux			Lixiviat de sols contaminés	Tests de lixiviation avec un sol brut et un sol stabilisé avec du MgO (10, 15 et 20 % w/w)	NA	NA	-	Baisse moyenne (approx.) des métaux lixiviés : Zn 85%, Pb 90%, Mn 90%, Cd 90%, Cu 95%, Cr III 85%, As 90%, Ni 90%	XRD : oxyde de fer et de zinc (ZnFe ₂ O ₄)	L'efficacité s'améliore avec la quantité de MgO. Les essais ont aussi été menés sur de la chaux en comparaison. La magnésie était plus efficace.
Test en colonne avec de l'eau synthétique	2	Cr III 25	-	Cr III ~85% d'enlèvement																
Wildt et al. (2004)	Caustique calcinée	76% MgO 11% CaO	2 - 4	Agent neutralisateur	Lixiviat de sols contaminés au Cr III	Test en colonne avec de l'eau synthétique avec du MgO mélangé à du calcaire	2	Cr III 25	-	Cr III ~85% d'enlèvement	Interprétés à partir du SEM-EDS : Cr(OH) ₃	Pour certains essais en colonne, une étape additionnelle d'adsorption sur la zéolite était ajoutée après le traitement sur MgO, ce qui réduisait encore davantage les concentrations de Cr III.								
						Tests en colonne avec du lixivat de sols 60:40 MgO:calcaire	~0.2 - 2	Cr III ~50 - 300	-	Cr III N.D.										
						Tests en colonne avec du lixivat de sols 40 :60 MgO:calcaire	~0.1 - 3	Cr III ~50 - 1200	-	Cr III N.D.										
						Tests en colonne avec du lixivat de sols 60:40 MgO:calcaire	~0.2 - 1.7	Cr III ~50 - 1200	-	Cr III N.D.										
						Tests en colonne avec du lixivat de sols 40 :60 MgO:calcaire	~0.2 - 2.3	Cr III ~50 - 1300	-	Cr III N.D.										
						Esmaeili et al. (2005)	"Réactif de qualité analytique"	N.A.	Solution	Solution neutralisante			Eau usée de tannerie	Tests en batch	3.5	-	-	Cr N.D.	N.A.	La magnésie a été comparée avec la chaux et la soude. Le MgO avait un meilleur taux de déposition et un volume inférieur de boues générées.
														Cr III 3950	-	-	-			
Oustadakis et al. (2006)	Caustique calcinée ("grade industriel")	N.A.	NA	Pulpe neutralisante	Solution lixiviée par acide sulfurique	Tests en batch	4.5	-	-	-	XRD: théophrasite (Ni(OH) ₂)									
						Co 0.16, Ni 3.77, Mn 0.76	-	-	-	Taux d'enlèvement : Co, Ni >99%, Mn >80%										
Rötting et al. (2006)	Caustique calcinée	76% MgO 11% CaO	2 - 4	Barrières perméables réactives	Drainage minier acide	Trois essais en colonne avec des solutions monométalliques	2.0	Cd 75	-	Cd 0.005 - 0.020	XRD: théophrasite (Ni(OH) ₂), β-Co(OH) ₂ , Co ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ ·4H ₂ O, otavite (CdCO ₃)	Les précipités de Fe et de Al ont passive le réactif et ont réduit la durée de vie du filtre.								
						2.0	Ni 75	-	Ni N.D.											
						2.0	Co 75	-	Co N.D.											
						Essais en colonne en ajoutant du Al	2.6	Cd 15, Ni 6, Co 6	Al 100	Cd 0.010 - 0.020, Ni N.D., Co 0.100 - 0.200										
						Essais en colonne en ajoutant du Fe	2.5	Cd 15, Ni 6, Co 8	Fe 100	Cd N.D. - 0.015, Ni N.D. - 0.010, Co N.D. - 0.090, Fe N.D. - 0.240										
Rötting et al. (2008)	Caustique calcinée	70% MgO 9.7% CaO 76% MgO 11% CaO	0.15 3	Systèmes passifs de filtration	Drainage minier acide	Essai en colonne (mélange avec des copeaux de bois 87.5% v/v) Essai en colonne (mélange avec des copeaux de bois 75% v/v)	5.8 - 8.3	Zn 0 - 310, Mn 0 - 30	-	Mn N.D., Zn N.D.	XRD: Zn ₄ CO ₃ (OH) ₆ ·H ₂ O, β-Zn(OH) ₂ , hydrozincite (Zn ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₆), brianyoungite (Zn _{1/2} (CO ₃) ₃ -SO ₄ (OH) ₁₆), Zn ₄ CO ₃ (OH) ₆ ·H ₂ O	Mélanger du MgO de diamètre inférieur avec une matrice inerte a permis d'améliorer l'efficacité et la durabilité du filtre.								
Caraballo et al. (2009) Pérez-López et al. (2011) Macías et al. (2012b) Macías et al. (2012a)	Caustique calcinée	65% MgO 9.8% CaO	69% <0.1	Système passif de filtration, partie d'un système de traitement à échelle pilote	Drainage minier acide	Système passif in situ avec un ratio de 10 :90 poudre de MgO:copeaux de pin	6.7	Zn 440, Co 0.830, Ni 0.834	Al 0.27	Zn 0.27, Co N.D., Ni N.D.	XRD: hydrozincite Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ et loseyite ((Mn,Zn) ₇ (CO ₃) ₂ (OH) ₁₀)	L'eau est pré-traitée dans un étang d'aération et avec du calcaire pour enlever les métaux trivalents.								
Caraballo et al. (2010)	Caustique calcinée	Chaux dolomitique "riche en MgO"	56% <0.600	Systèmes passifs de filtration	Drainage minier acide	Essai en colonne avec un ratio de 12.5:87.5 copeaux de bois:réactif (eau prélevée au site)	3.6 - 4.2	Zn 100, Mn 37 - 118	Al 88 - 320	Mn N.D., Zn N.D.	Prédits à partir des indices de saturation : manganite MnO(OH), pyrolusite MnO ₂ , Zn(OH) ₂ , zincite (Zn,Mn)O	Les précipités ont graduellement passive les grains de réactif, faisant diminuer la performance avec le temps.								
		Essai en colonne avec un ratio de 25:75 copeaux de bois:réactif (eau prélevée au site)	3.6 - 4.2			Zn 100, Mn 37 - 118	Al 88 - 320													
		76% MgO 11% CaO	96% <0.212			Essai en colonne avec un ratio de 12.5:87.5 copeaux de bois:réactif (eau prélevée au site)	3.6 - 4.2	Zn 100, Mn 37 - 118	Al 88 - 320											
Courcelles et al. (2011)	Caustique calcinée	76% MgO 11% CaO	2 - 6	Barrières perméables réactives	Eau souterraine	Trois essais en colonne à différentes valeurs d'alcalinité	N.A.	-	-	-	N.A.	Le colmatage a augmenté avec l'alcalinité. La dissolution initiale de la chaux a fait augmenter le pH au-delà de 11 et a promu la précipitation de calcite.								
						-	-	-	-											
Švandová et al. (2016)	Caustique calcinée	82% MgO 6% CaO	0.080 - 0.250	Agent neutralisateur	Eaux usées	Tests en batch à des ratios de 1:200 1:100 et 1:50 magnésie:liquide	3.24	Mn 14.75 Cu 22.54 Zn 24.67 Ni 0.75	Fe 1118.5, Al 7.21	Taux d'enlèvement: >95% pour les ratios de 1:50 et 1:100	N.A.	Les tests à un ratio de 1:200 avaient trop peu de réactif pour atteindre des valeurs de pH à l'équilibre, ce qui a grandement réduit l'efficacité.								
						Tests réalisés avec deux solutions différentes	3.49	Mn 16.18 Cu 25.35 Zn 30.13 Ni 3.29	Fe 0.41, Al 0.098											
de Repentigny et al. (2018)	Électrofondue	92% MgO	0.3 - 10	Barrières perméables réactives	Drainage neutre contaminé	Tests en batch	3.4 - 3.8	Ni 4.8, Co 0.29	Fe 219	Ni 0.05, Co 0.1	Prédits à partir des indices de saturation : Co(OH) ₂ , Ni(OH) ₂	La passivation des grains par les précipités de fer dans la colonne a fait diminuer la performance au cours du test.								

N.A.: Non disponible, non rapporté; N.D.: non détecté

Pour toutes les études, même si on prévoit la formation d'hydroxydes de métaux, ceux-ci peuvent être difficiles à identifier via la diffractométrie à rayons X (XRD) puisqu'ils sont de nature faiblement cristallisée. Aussi, puisque les métaux lourds sont souvent présents sous forme de traces, leurs précipités peuvent être supplantés par d'autres phases, comme la goethite lorsque du fer est présent dans les échantillons prélevés post-traitement. Néanmoins, la théophrasite ou $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et le $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ont pu être identifiés avec succès (Oustadakis, Agatzini-Leonardou, & Tsakiridis, 2006; Rötting et al., 2008; Rötting et al., 2006). La microscopie à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDS) ont aussi été utilisées afin de déterminer la composition élémentaire de certains cristaux et leur interprétation suggérait la présence de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Cependant, des précipités ou co-précipités plus complexes vont souvent se former en fonction des propriétés physico-chimiques de l'eau, comme l'alcalinité, la température et les concentrations d'ions (SO_4 , Cl , Ca , Mg , etc.). Ainsi, plusieurs catégories de minéraux ont été identifiées ou déduites incluant les oxi-hydroxydes (manganite, pyrolusite, oxyde de zinc et de fer et zincite), les sulfates avec hydroxydes (brochantite), les carbonates (otavite), les carbonates avec hydroxydes (hydrocérussite, hydrozincite, loseyite, $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot \text{H}_2\text{O}$) et les carbonates avec hydroxydes et sulfates (brianyoungite). La génération de ces phases plus complexes est le résultat non seulement des conditions chimiques durant le traitement, mais aussi par l'atteinte plus rapide des conditions favorables à leur précipitation, par rapport aux hydroxydes monométalliques. Ces aspects peuvent avoir un effet sur l'efficacité réelle du traitement en comparaison avec celle qui est prévue.

Discussion

La magnésie s'est avérée un réactif très efficace pour précipiter les métaux lourds qu'elle soit utilisée comme un agent neutralisant dans des étangs ou des réacteurs ou comme média filtrant. Le facteur principal limitant sa durée de vie, en particulier lorsqu'elle est utilisée comme filtre, est sa passivation et son colmatage par les précipités, un phénomène qui peut être exagéré lorsque du fer et de l'aluminium sont présents à hautes concentrations. Heureusement, des solutions techniques sont disponibles pour remédier ces problèmes et incluent le pré-traitement des métaux trivalent et les DAS. En ayant recours à ces solutions, le MgO peut être une méthode de traitement très fiable. Son principal désavantage lorsque comparé aux matériaux alcalins est son coût. À ce sujet, les dépenses

associées au MgO peuvent être réduites en revalorisant une matière résiduelle à faible coût (comme les poussières de cheminée ou les briques réfractaires) ou en réduisant la quantité utilisée en choisissant un matériau plus fin et plus réactif comme dans les DAS. De plus, pour prévenir la précipitation de la calcite ou la perte d'efficacité associée à un pH trop élevé, la chaux devrait être dissoute et, ainsi, enlevée du réactif de MgO avant le début du traitement.

En considérant seulement la précipitation d'hydroxydes monométalliques comme mécanisme d'enlèvement, le potentiel de traitement des filtres de MgO peut souvent être sous-estimé. Les futures études devraient tenir compte de tous les précipités possibles en identifiant de façon précise quelles phases solides sont générées suivant le traitement. D'autres aspects à étudier incluent les cinétiques de précipitation favorisant la formation de certains minéraux, l'adsorption des métaux lourds sur des phases solides initiales ou générées durant le traitement et la désorption des métaux.

Conclusion

Depuis plus de 30 ans, la littérature portant sur la magnésie comme précipitant chimique des métaux lourds a révélé un réactif efficace et fiable. Sa faible solubilité, la plage de pH générée et son faible impact environnemental en font un produit alcalin avantageux et durable possédant un très haut taux d'enlèvement des métaux lourds. Ses principaux désavantages, le colmatage graduel et la passivation, peuvent être mitigés en ayant recours à des solutions ayant été mises à l'épreuve comme les DAS ou le pré-traitement des métaux trivalents.

Cela étant, la magnésie est toujours relativement coûteuse et des efforts sont requis afin de trouver d'autres sources de MgO. Son utilisation à grande échelle impliquerait l'utilisation de quantités importantes de réactif qui devront être préparées, transportées et mises en place. Les méthodes d'optimisation de la quantité de MgO, comme les DAS, constituent un incitatif à son utilisation, mais elles s'appliquent également aux autres matériaux alcalins. En cherchant des sources alternatives comme la poussière de cheminée ou les briques réfractaires, l'adoption du MgO en tant que tel peut être encouragée. Plus d'information sur des nouvelles sources de magnésie (p. ex. : leur nature, les quantités, la localisation, la disponibilité) est aussi requise. Ceci est particulièrement vrai lorsque les coûts de préparation et de conditionnement doivent être pris en compte.

Références

- Alloway, B. J. (2013). Sources of heavy metals and metalloids in soils. In *Heavy metals in soils* (pp. 11-50): Springer.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., & Nichols, M. C. (2005). *Handbook of Mineralogy*. Chantilly, VA 20151-1110, USA.
- Aphane, M. E. (2007). *The hydration of magnesium oxide with different reactivities by water and magnesium acetate*. (Master of Science in Chemistry), University of South Africa,
- Bhatti, A., Dollimore, D., & Dyer, A. (1984). Magnesia from seawater: a review. *Clay minerals*, 19(5), 865.
- Canterford, J. (1985). Magnesia—An important Industrial Mineral: A Review of Processing Options and Uses. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2(1-2), 57-104.
- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Macías, F., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2009). Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Applied geochemistry*, 24(12), 2301-2311.
- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., & Silva, V. (2010). Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *Journal of hazardous materials*, 181(1), 923-930.
- Cortina, J.-L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J., & Ayora, C. (2003). Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: Evidence from column experiments. *Environmental science & technology*, 37(9), 1971-1977.
- Courcelles, B., Modaressi-Farahmand-Razavi, A., Gouvenot, D., & Esnault-Filet, A. (2011). Influence of Precipitates on Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barrier Filters. *International Journal of Geomechanics*, 11(2), 142-151.
- de Repentigny, C., Courcelles, B., & Zagury, G. J. (2018). Spent MgO-carbon refractory bricks as a material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(23), 23205–23214.

- Esmaeili, A., Mesdagh, A., & Vazirinejad, R. (2005). Chromium (III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process. *American Journal of Applied Sciences*, 2(10), 1471.
- Garcia, M., Chimenos, J., Fernández, A., Miralles, L., Segarra, M., & Espiell, F. (2004). Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere*, 56(5), 481-491.
- Green, J. (1983). Calcination of precipitated $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO. *Journal of Materials Science*, 18(3), 637-651.
- Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2), 222-234.
- Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., Rötting, T. S., & Ayora, C. (2012). Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*, 104, 93-100.
- Macías, F., Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Pérez-López, R., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2012). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of the total environment*, 433, 323-330.
- Nagajyoti, P., Lee, K., & Sreekanth, T. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, 8(3), 199-216.
- Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S., & Tsakiridis, P. E. (2006). Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent. *Minerals Engineering*, 19(11), 1204-1211.
- Pérez-López, R., Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., Román-Ross, G., Tucoulou, R. m., & Ayora, C. (2011). Mineralogy and Geochemistry of Zn-Rich Mine-Drainage Precipitates From an MgO Passive Treatment System by Synchrotron-Based X-ray Analysis. *Environmental science & technology*, 45(18), 7826-7833.
- Rocha, S. D., Mansur, M. B., & Ciminelli, V. S. (2004). Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(8), 816-821.

- Rötting, T. S., Ayora, C., & Carrera, J. (2008). Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using caustic magnesia (MgO): Particle size effects. *Environmental science & technology*, 42(24), 9370-9377.
- Rötting, T. S., Cama, J., Ayora, C., Cortina, J.-L., & De Pablo, J. (2006). Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: Column experiments. *Environmental science & technology*, 40(20), 6438-6443.
- Rötting, T. S., Thomas, R. C., Ayora, C., & Carrera, J. (2008). Passive Treatment of Acid Mine Drainage with High Metal Concentrations Using Dispersed Alkaline Substrate. *Journal of Environmental Quality*, 37, 10.
- Schiller, J. E., & Khalafalla, S. E. (1984). Magnesium Oxide for Improved Heavy Metals Removal. *Mining Engineering*, 36(2), 171-173.
- Schiller, J. E., Tallman, D. N., & Khalafalla, S. E. (1984). Mineral processing water treatment using magnesium oxide. *Environmental progress*, 3(2), 136-141.
- Shand, M. A. (2006). *The chemistry and technology of magnesia*: John Wiley & Sons.
- Švandová, M., Raschman, P., Doráková, A., Fedoročková, A., & Sučík, G. (2016). Testing of potential reactive materials for removal of heavy metals from contaminated water. *Acta Montanistica Slovaca*, 21(2), 120-128.
- Tallman, D. N., Pahlman, J. E., & Khalafalla, S. E. (1986). *Reclaiming heavy metals from wastewater using magnesium oxide*.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *Molecular, clinical and environmental toxicology* (pp. 133-164): Springer.
- Terringo III, J. (1987). Magnesium Hydroxide Reduces Sludge/Improves Filtering. *Pollution Engineering*, 19, 78-83.
- Wildt, C., Gibert, O., Cortina, J. L., & Coscera, G. (2004). On-site remediation of chromium-contaminated sediments by combination of sediment washing and stabilization with magnesium oxide/limestone mixtures. *Journal of Soils and Sediments*, 4(3), 184-191.